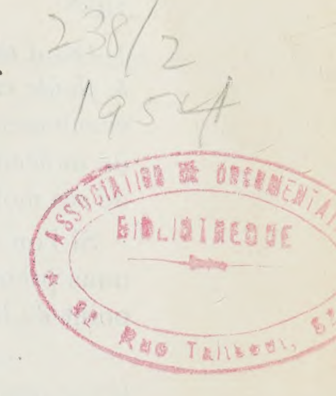
ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 AVRIL 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Arnaud Denjoy** signale à l'Académie la présence de M. **Maurice Stevenson Bartlett**, Professeur de Statistique mathématique à l'Université de Manchester. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CHALEUR. — *Sur la transmission de chaleur dans un écoulement avec réaction chimique*. Note de M. **Gustave Ribaud**.

Dans un certain nombre de cas de la pratique on est amené à étudier l'échange de chaleur entre une surface et le fluide environnant dans lequel s'effectue une réaction chimique susceptible de dégager de la chaleur.

Le chalumeau à hydrogène atomique en est certainement l'exemple le plus caractéristique. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène moléculaire au sein d'un arc électrique éclatant entre électrodes de tungstène, l'hydrogène est partiellement dissocié et, dans la partie aval, les atomes d'hydrogène formés dans l'arc se recombinent lentement pour disparaître totalement après un parcours de quelques centimètres. Il s'agit ici, on le voit, d'une réaction en phase gazeuse; des mesures optiques au sein de la masse gazeuse en écoulement ont montré que la température y est relativement peu élevée, de l'ordre de 2 000° C.

Un morceau de tungstène plongé dans cette masse gazeuse est aisément porté à la fusion (3 400° C). Cette énorme élévation de température est due à la recombinaison des atomes d'hydrogène à la surface du métal et l'on assiste en fait ici à une réaction chimique de surface qui, non seulement fournit de la chaleur au métal mais compense également la chaleur perdue par convection par le métal.

Dans l'exemple ci-dessus, que l'on retrouve d'ailleurs dans de nombreux autres cas, la réaction de surface joue en fait le rôle essentiel, la combinaison en phase gazeuse gardant un rôle de second plan. Aussi paraît-il intéressant d'étudier d'abord ce problème qui présente d'ailleurs des aspect variés.

Cas d'une réaction chimique s'effectuant uniquement sur la surface léchée par le fluide en réaction. — Nous n'envisagerons ici que le cas le plus simple d'un écoulement laminaire le long d'un plan. Nous désignerons par N_0 le nombre de molécule « actives » par unité de volume et par δ le coefficient de diffusion de ces molécules au sein du gaz « support ».

Si l'on suppose que le fluide et la paroi sont à une même température que nous prendrons pour origine, et si l'on désigne par N la concentration en un point de la couche limite, la répartition des molécules est fixée par l'équation

$$u\frac{\partial N}{\partial x} = \delta \frac{\partial^2 N}{\partial y^2} \tag{1}$$

alors que l'écoulement est régi par la relation

$$u\frac{\partial u}{\partial x} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}. \tag{2}$$

Dans l'hypothèse où $\delta = \nu$, cas assez fréquent, et si *l'on suppose en outre que toutes les molécules actives arrivant sur la paroi s'y combinent*, les profils des concentrations et des vitesses sont identiques et fixés en première approximation par la relation

$$\frac{N}{N_0} = \frac{u}{u_0} = \frac{2y}{\Delta} - \frac{y^2}{\Delta^2}, \tag{3}$$

avec, pour expression de l'épaisseur Δ de la couche limite :

$$\Delta = 6\sqrt{\frac{\delta x}{u_0}}. \tag{4}$$

Le nombre n de molécules qui atteint la paroi, par seconde et par centimètre carré, est donné par

$$n = \delta\left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{2\delta N_0}{\Delta}$$

et la quantité de chaleur cédée à la paroi dans la tranche dx peut s'écrire (q, chaleur de réaction d'une molécule active) :

$$dQ = \frac{2\delta N_0 q}{\Delta} dx = \frac{1}{9} u_0 Q_f \, d\Delta. \tag{5}$$

Q_f désignant la chaleur de réaction emmagasinée dans le gaz initial par unité de volume.

Le problème précédent est à rapprocher de celui de l'action chimique d'un gaz sur une paroi; dans l'un et l'autre cas la diffusion joue un rôle essentiel dans la quantité de chaleur mise en jeu.

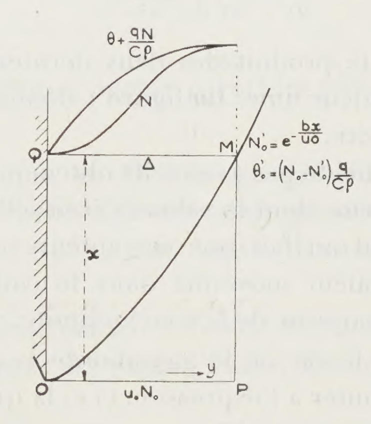
Cas où la réaction s'effectue uniquement en phase gazeuse. — De façon générale on est amené à écrire les équations suivantes :

$$u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}=\nu\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \tag{6}$$

$$u\frac{\partial \theta}{\partial x}+v\frac{\partial \theta}{\partial y}=a\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}+\frac{q}{C\rho}f(N,\theta), \tag{7}$$

$$u\frac{\partial N}{\partial x}+v\frac{\partial N}{\partial y}=\delta\frac{\partial^2 N}{\partial y^2}-f(N,\theta). \tag{8}$$

Pour un gaz les grandeurs ν, a et δ sont sensiblement égales et varient toutes trois sensiblement proportionnellement à la puissance 1,5 de la température absolue. La fonction $f(N,\theta)$ représente la quantité de molécules se combinant, par unité de temps et de volume, en un point où la concentration est N et la température θ.



Si l'on multiplie tous les termes de l'équation (8) par $q/C\rho$ et si on lui ajoute l'équation (7) il vient

$$u\frac{\partial\left(\theta+\frac{qN}{C\rho}\right)}{\partial x}+v\frac{\partial\left(\theta+\frac{qN}{C\rho}\right)}{\partial y}=\nu\frac{\partial^2\left(\theta+\frac{qN}{C\rho}\right)}{\partial y^2}. \tag{9}$$

L'identité de (9) et de (6) montre qu'en tout point de la couche limite la quantité $\theta+qN/C\rho$ a même profil que la courbe des vitesses et l'on peut écrire pour la tranche QM (*fig.* 1) :

$$\theta+\frac{qN}{C\rho}=\left(\theta'_0+\frac{qN_0}{C\rho}\right)\frac{u}{u_0}=\frac{qN_0}{C\rho}\,\frac{u}{u_0}. \tag{10}$$

Dès lors la quantité de chaleur cédée à la paroi s'écrit :

$$\lambda\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{y=0}=\frac{2\lambda qN_0}{C\rho\Delta}-\frac{\lambda q}{C\rho}\left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_{y=0}.$$

Or il est assez aisé de montrer que $\partial N/\partial y$ est nulle à la paroi et dès lors l'expression précédente peut s'écrire de façon générale :

$$\lambda\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{2\lambda}{\Delta}\frac{Q_f}{C\rho}. \tag{11}$$

On peut comme plus haut se limiter au cas où le gaz est initialement à la même température que la paroi, température que nous prendrons pour origine. On peut supposer également que les concentrations sont suffisamment faibles pour ne pas modifier sensiblement cette température, de façon que, dans l'équation (8), la fonction $f(N, \theta)$ puisse être représentée par bN. La figure 1 donne les valeurs de N et de θ au point M; quant à la valeur de N au voisinage de l'origine Q, on peut l'écrire en première approximation $N = N_0 e^{-(bx/u)}$; si l'on dérive par rapport à y il vient

$$\frac{\partial N}{\partial y} = \frac{N_0}{bx}\frac{\partial u}{\partial y}\frac{b^2x^2}{u^2}e^{-\frac{bx}{u}}.$$

Quand u tend vers zéro le produit des deux derniers termes tend bien vers zéro, les autres ont une valeur finie. La figure 1 donne l'allure de la courbe qui fixe N dans la couche limite.

La formule (11) ne coïncide pas avec celle obtenue par Rocard et Véron [1] qui ajoutent un second terme dont la valeur s'écrit ici $(2\lambda/\Delta)\theta'_0$. Il semble bien que cette divergence tient au fait que ces auteurs ont négligé l'effet de la diffusion et admis une valeur moyenne dans le calcul de l'intégrale de la température à travers l'épaisseur de la couche limite.

Il va de soi que, dans le cas où le gaz aborde la plaque avec un excès de température θ_0, il faut ajouter à l'expression (11) la quantité $(2\lambda/\Delta)\theta_0$.

M. **Henri Besairie** adresse en hommage à l'Académie la *Carte géologique de Madagascar*, qu'il a mise à jour en 1951.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Gabriel Bertrand**, **Maurice Javillier** et **Maurice Lemoigne** sont désignés pour représenter l'Académie au **Xe Congrès international des Industries agricoles et alimentaires** qui se tiendra à Madrid, du 30 mai au 6 juin 1954.

MM. **Louis de Broglie**, **Camille Gutton**, **Georges Darrieus**, **Hippolyte Parodi**, **Gaston Dupouy** sont désignés pour représenter l'Académie aux mani-

(1) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 402; *J. Phys. Rad.*, 4, 1943, p. 81.

festations qui auront lieu au Palais de Chaillot, du 10 au 14 mai 1954, à l'occasion du soixantième anniversaire de la fondation de l'**École Supérieure d'Électricité**.

CORRESPONDANCE.

M. **Lucien d'Azambuja** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Astronomie, par le décès de M. *Ernest Esclangon*.

L'Académie est informée de la seconde **Assemblée générale** que tiendra à Gênes la **Société italienne de géophysique et météorologie**, du 23 au 25 avril 1954.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Unions Astronomique et Géodésique-Géophysique internationales : Bureau international de l'heure. *La deuxième opération internationale des Longitudes. Octobre-novembre* 1933, par Armand Lambert, Mme Pierre Dubois et Nicolas Stoyko.

2° Bernard Primault. *Contribution à l'étude de l'influence des éléments météorologiques sur l'accroissement des forêts* (Thèse, Zurich). — *Leçon à tirer d'une nuit de gel.*

3° Station centrale suisse de météorologie. *L'Anémomètre anti-givre de l'Observatoire du Saentis à* 2 500 *m*, par Jean Lugeon.

4° J. C. Thams. *Erfahrungen mit einem neuen Ueberzug der Lamellen des Bimetallaktinographen Fuess-Robitzsch.*

5° Fl. Ambrosetti et J. C. Thams. *Die Grösse der Globalstrahlung verschieden orientierter Flächen.*

6° Georges Welter, André Choquet, Fernand Claisse. *Arc Melts of Titanium-Rich Alloys.*

7° J. P. Girault. *Sur un spinelle titanifère, de formule* $TiFe_2O_4$, *provenant du lac de la Blache, Comté du Saguenay.*

8° *Flore générale de Belgique*, publiée sous la direction de Walter Robyns. *Spermatophytes.* Vol. I. Fasc. 3, par André Lawalree.

9° Nicolas Taptas. *Nutrition tissulaire, respiration diaphragmatique et circulation.*

10° J. Peive. *Techniskas Kulturas* (Riga).

11° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *Piatoe dopolnenie k pervomou izdaniou obchego kataloga peremennik zvezd*, par B. V. Koukarkin, P. P. Parenago, Y. I. Efremov et P. N. Kolopov.

Il signale également les ouvrages polycopiés suivants :

Province de Québec. Ministère des Mines. Service des Laboratoires. *Étude chimique des tourbes du Québec*. II, III, IV et V, par Joseph Risi, C. E. Brunette, D. Spence et H. Girard.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions définissables dans une logique à un nombre infini de valeurs*. Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous démontrerons que le théorème principal de Mc Naughton [1] pour le calcul propositionnel demeure vrai après l'adjonction aux fonctions primitives du quantificateur universel [2] si, dans l'énoncé de ce théorème, on substitue « nombres rationnels » à « nombres entiers ». Nous omettrons la démonstration de nécessité.

Nous définissons ainsi qu'il suit les constantes 1, $\mathfrak{c}$ et les fonctions v, $\Rightarrow_i$, $\dagger_n$, $\star_{mn}$ (où $c = m/n$, $(m, n) = 1$ et p ne se rencontre pas dans P) :

$$1 =_{\text{df.}} \overline{(p)p}, \qquad P \vee Q =_{\text{df.}} (P \to Q) \to Q,$$

$$P \Rightarrow_0 Q =_{\text{df.}} Q, \qquad P \Rightarrow_1 Q =_{\text{df.}} P \to Q, \qquad P \Rightarrow_{i+1} Q =_{\text{df.}} P \to (P \Rightarrow_i Q),$$

$$P^{\dagger_n} =_{\text{df.}} (p)\overline{(p \vee P \to (p \Rightarrow_{n-2} p))}, \qquad P^{\star_{mn}} =_{\text{df.}} \overline{P^{\dagger_n}} \Rightarrow_{m-1} P, \qquad \mathfrak{c} =_{\text{df.}} 1^{\star_{mn}}.$$

Lemme 1. — *Si les termes constants de $\lambda_1, \ldots, \lambda_\mu$ sont tous des nombres entiers et si toutes les conditions du théorème sont remplies, alors S est définissable dans le système en question.*

Soit D_i le domaine où $f = \lambda_i$ et soit

$$\lambda_i = a_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir} x_r / c_{ir} \qquad (i = 1, \ldots, \mu),$$

où $(b_{ir}, c_{ir}) = 1$. Soit $\chi_i = a_i + d \sum_{r=1}^{n} b_{ir} x_r / c_{ir}$ où $d = \{c_{11}, \ldots, c_{\mu n}\}$. Soit D'_i l'image de D_i donnée par la transformation $x_r = dX_r$ $(r = 1, \ldots, n)$. Nous pouvons donc, par le théorème de McNaughton, définir une fonc-

(*) Séance du 1er mars 1954.

(1) *J. Symbol. Log.*, **16**, 1951, p. 1, théorème 2.

(2) Ce quantificateur est semblable à ceux de Lukasiewicz, *Comptes rendus* (*Varsovie*), Classe III, **21**, 1930, p. 30.

tion $\Psi(p_1, \ldots, p_n)$ telle, que dans D'_i, Ψ prenne la valeur $\chi_i (i = 1, \ldots, \mu)$. On a donc

$$S(p_1, \ldots, p_n) =_{\text{df.}} \Psi(p_1{}^{\dagger d}, \ldots, p_n{}^{\dagger d}).$$

Lemme 2. — *Si S satisfait aux conditions du théorème, il existe des formules définissables $\Xi_{ij}(p_1, \ldots, p_n)$ et des domaines D_{i1}, D_{i2} tels que $D_{i1} + D_{i2} = D_i$ et que dans D_{ij} les valeurs de S et de Ξ_{ij} sont égales $(i = 1, \ldots, \mu; j = 1, 2)$.*

Soient ξ_{ij} les valeurs des Ξ_{ij} et soient $a_i = \alpha_i + \beta_i$, où $0 \leq \beta_i < 1$ et α_i est un nombre entier. On a donc, dans D_{ij}, $0 \leq a_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir}\, x_r / c_{ir} \leq 1$. Donc $-1 < -\beta_i \leq \alpha_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir}\, x_r / c_{ir} \leq 1 - \beta_i \leq 1$. On a donc soit

$$0 < 1 + \alpha_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir}\, x_r / c_{ir} \leq 1 \tag{1}$$

soit

$$0 < \alpha_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir}\, x_r / c_{ir} \leq 1. \tag{2}$$

Soient D_{i1}, D_{i2} les domaines où (1) et (2) respectivement sont vraies. Nous pouvons donc, par le lemme 1, définir les fonctions ζ_{ij} telles que, dans D_{i1}, ζ_{i1} prenne la valeur $1 + \alpha_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir}\, x_r / c_{ir}$ et que, dans D_{i2}, ζ_{i2} prenne la valeur $\alpha_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir}\, x_r / c_{ir}$ $(i = 1, \ldots, \mu)$. Soit $\mathfrak{c}_i$ la constante logique dont la valeur est $1 - \beta_i$. On a donc

$$\Xi_{i1} =_{\text{df.}} \overline{\zeta_{i1} \rightarrow \mathfrak{c}_i}, \qquad \Xi_{i2} =_{\text{df.}} \mathfrak{c}_i \rightarrow \zeta_{i2}.$$

Lemme 3. — *Si S satisfait aux conditions du théorème alors il existe des formules définissables Ω_{ij} telles que si Ω_{ij} prend la valeur ω_{ij}, alors, dans D_{ij}, $\omega_{ij} = f$ et, dans n'importe quel domaine, $\omega_{ij} \leq f$.*

Soient $\eta_{ij} = \xi_{ij} - f$ si $\xi_{ij} \geq f$, $\eta_{ij} = 0$ si $\xi_{ij} < f$. Soient $\nu_1, \ldots, \nu_N$ la totalité des polynomes linéaires qui correspondent à toutes les η_{ij}. Soit h_τ / k_τ le terme constant de $\nu_\tau (\tau = 1, \ldots, N)$. Soit $\{k_1, \ldots, k_N\} = l$ et soit $\gamma_{ij} = \min(1, l\eta_{ij})$. Il s'ensuit que nous pouvons définir des formules Γ_{ij} qui prennent les valeurs γ_{ij}. Mais, dans D_{ij}, $\xi_{ij} - \gamma_{ij} = f$ et, dans n'importe quel domaine,

$$\xi_{ij} - \gamma_{ij} \leq \xi_{ij} - \iota\eta_j \leq f.$$

On a donc $\Omega_{ij} =_{\text{df.}} \overline{\Xi_{ij} \rightarrow \Gamma_{ij}}$.

Démonstration du théorème principal. — Il s'ensuit par le lemme 3 que

$$f = \max(\omega_{11}, \omega_{12}, \ldots, \omega_{n1}, \omega_{n2}).$$

On a donc

$$S =_{\text{df.}} \Omega_{11} \vee \Omega_{12} \vee \ldots \vee \Omega_{n1} \vee \Omega_{n2}.$$

ALGÈBRE. — *Sur l'algèbre de la topologie.*

Note de M. **Léonce Lesieur**, présentée par M. Henri Villat.

Définition algébrique d'une topologie dans un treillis de Boole complet T par une application de T dans le treillis $\mathcal{F}$ des filtres de T. Notion algébrique de filtre de voisinages fermés dans un treillis distributif quelconque Φ avec o et u; interprétation topologique. Notion algébrique d'éléments séparés dans Φ; interprétation topologique.

1. Une topologie dans un ensemble E peut être définie et développée au moyen de calculs dans le treillis $\mathfrak{T}(E)$. Ce point de vue algébrique a d'ailleurs l'avantage de s'appliquer au cas où T est seulement un treillis de Boole complet et il atteint ainsi les « topologies sans points ». Les grands modes de définition d'une topologie dans T par éléments ouverts, par éléments fermés, par la notion de fermeture algébrique, ont été donnés ([1]) et même généralisés ([2]). Je donne ici une définition par voisinages, utilisant la notion de filtre dans T.

Les filtres ont été surtout étudiés dans un treillis $\mathfrak{T}(E)$ ([3]), mais leur étude dans le cas d'un treillis distributif ne présente aucune difficulté quand on les considère comme d-idéaux dans T, ces derniers étant bien connus ([4]).

Rappelons qu'un filtre F dans un treillis distributif quelconque T avec o et u est un ensemble non vide d'éléments de T, tels que :

1° $a \in F \;\&\; b \in F$ entraînent $a \cap b \in F$,

2° $a \in F \;\&\; x \supseteq a$ entraînent $x \in F$.

Si $o \in F$, on a $F = T$ qui est dit le filtre impropre. Si $o \notin F$, on a un filtre propre.

L'ensemble des filtres, ordonné par la relation d'inclusion des ensembles, forme un treillis complet $\mathcal{F}$ vérifiant la loi de $\cap$-distributivité générale. L'ensemble des filtres principaux $)a($ est un sous-treillis $\cap$-complet de $\mathcal{F}$, dual de T par l'application $a \to)a($.

T étant un treillis de Boole complet, une topologie dans T peut alors être définie par les axiomes suivants :

([1]) J. Mac-Kinsey et A. Tarski, *Ann. of Math.*, 45, 1944, p. 141-191 et *Ann. of Math.*, 47, 1946, p. 122-162.

([2]) O. Ore, *Ann. of Math.*, 47, 1946, p. 56-72.

([3]) H. Cartan, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 598 et 777; *Mat. Nachr.*, 7, 1952, p. 360-378 et 10, 1953, p. 197-232.

([4]) H. Wallmann, *Ann. of Math.*, 39, 1939, p. 112-139; G. Birkhoff, *Lattice theory*, 1948, p. 141; M. L. Dubreil-Jacotin, L. Lesieur, R. Croisot, *Leçons sur les treillis*, Paris, 1953, p. 204; P. Samuel, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 64, 1948, p. 100-132.

Il existe une application $a \to V(a)$ de T dans le treillis $\mathcal{F}$ des filtres de T, vérifiant :

1° $V(a) \subsetneq)a($; $V(o) =)o($.

2° $V(\bigcup a_\alpha) = \bigcap V(a_\alpha)$, $\alpha \in A$.

3° *Si* $v \in V(a)$, *il existe* $b \in V(a)$ *tel que* $v \in V(b)$.

On montre en effet, en définissant un voisinage v de a par $a \leq \omega \leq v$, où ω est ouvert, que v décrit un filtre $V(a)$ vérifiant ces propriétés. Inversement, si une application $a \to V(a)$ de T dans $\mathcal{F}$ vérifie les axiomes précédents, elle définit une topologie dans laquelle les ouverts satisfont à $V(\omega) =)\omega($ et telle que les voisinages de a soient les éléments du filtre $V(a)$.

2. Soit Φ un treillis distributif quelconque avec o et u.

THÉORÈME 1. — *L'ensemble des éléments v pour lesquels existe x tel que*

$$a \cap x = o, \qquad x \cup v = u$$

forme un filtre $V(a)$ qu'on appelle filtre des voisinages fermés de a. L'application $a \to V(a)$ vérifie :

$$V(a) \subseteq)a(; \qquad V(a \cup b) = V(a) \cap V(b); \qquad V(o) =)o($$

Lorsque Φ est le treillis des éléments fermés d'une topologie dans un treillis de Boole complet T, on démontre que cette notion algébrique coïncide avec la notion topologique de voisinage fermé de a au sens défini dans 1.

3. Φ étant un treillis distributif quelconque avec o et u, on dit que deux éléments a et b sont *séparés dans* Φ s'il existe deux éléments a' et b' vérifiant :

$$a \cap a' = o, \qquad b \cap b' = o, \qquad a' \cup b' = u.$$

THÉORÈME 2. — *Pour que a et b soient séparés dans Φ, il faut et il suffit que l'un soit disjoint d'un voisinage fermé de l'autre* (1).

Lorsque Φ est le treillis des éléments fermés d'une topologie dans un treillis de Boole complet T, la notion algébrique d'éléments séparés dans Φ revient à la notion topologique d'éléments fermés séparés au sens topologique, c'est-à-dire possédant deux voisinages disjoints, au sens défini dans 1.

4. Appelons *treillis de Kuratowski* un treillis distributif complet dans lequel tout élément $\neq o$ est union de points. (C'est en effet le treillis des ensembles fermés d'un espace topologique T_1 de Kuratowski). Les treillis abstraits suivants, où la notion de séparation est la notion algébrique introduite dans 3, caractérisent respectivement les treillis d'ensembles fermés : 1° dans un espace de Hausdorff T_2 ; 2° dans un espace régulier T_3 ; 3° dans un espace normal T_4.

1° Treillis de Kuratowski dans lequel 2 points distincts p et q sont toujours séparés.

---

(1) Deux éléments x et y sont disjoints si l'on a $x \cap y = o$.

2° Treillis de Kuratowski dans lequel un élément a et un point $p \not\leq a$ sont toujours séparés.

3° Treillis de Kuratowski dans lequel deux éléments disjoints a et b sont toujours séparés ([2]).

ALGÈBRE. — *Sur les polynomes d'Hurwitz.*

Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Soit un polynome d'Hurwitz $f(x)$, à coefficients réels, de degré n

$$f(x)=\sum_{k=0}^{n} a_k x^{n-k} \qquad (a_k>0)$$

et un polynome de même degré (ou de degré inférieur), également à coefficients réels, mais non nécessairement du type précédent

$$g(x)=\sum_{k=0}^{n} b_k x^{n-k}.$$

Nous nous proposons de calculer une limite supérieure d de la valeur absolue du paramètre réel λ tel que pour $|\lambda|<d$, le polynome

$$f(x)+\lambda g(x)$$

soit un polynome d'Hurwitz.

Un problème de ce genre se rencontre dans l'étude des machines mathématiques analogiques ([1]).

Nous avons

$$f(x)+\lambda g(x)=\sum_{k=0}^{n}(a_k+\lambda b_k)x^{n-k}$$

et l'on sait que la condition nécessaire et suffisante pour que ce polynome soit du type envisagé est que $a_0+\lambda b_0$ soit positif et que les n premiers termes de la chaîne des mineurs principaux $A_1 A_2 \ldots A_n$ du déterminant de forme bien connue.

$$\begin{vmatrix} a_1+\lambda b_1 & a_0+\lambda b_0 & 0 & 0 & 0 & \ldots \\ a_3+\lambda b_3 & a_2+\lambda b_2 & a_1+\lambda b_1 & a_0+\lambda b_0 & 0 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix}$$

soient positifs.

La première condition implique $|\lambda|<a_0/b_0$.

([2]) Les résultats de cette Note ont été exposés dans deux conférences au Séminaire d'Algèbre de la Faculté des Sciences de Paris (1954).

([1]) *Voir* par exemple : Gradstein, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 5, 1947, fasc. 1, p. 29.

D'autre part, si dans les mineurs principaux A_k que nous venons d'envisager nous faisons $\lambda = 0$ nous obtenons des déterminants tous positifs puisque le polynome $f(x)$ est du type d'Hurwitz.

Or on sait, une matrice régulière étant donnée, trouver une limite supérieure de la valeur absolue des accroissements que l'on peut faire subir à ses éléments pour qu'elle demeure régulière : cette limite δ est égale à l'inverse de la somme des valeurs absolues des éléments de la matrice inverse ([2]).

Ainsi, pour trouver la limite cherchée d il suffit de former les matrices inverses M_k^{-1} des matrices M_k qui correspondent à la chaîne des mineurs principaux du déterminant d'Hurwitz relatif au polynome $f(x)$ et de calculer pour chacune d'elles la limite δ_k que nous venons de définir; pour chaque matrice M_k on a ainsi une limite de $|\lambda|$, soit

$$d_k = \frac{\delta_k}{\max|b_k|},$$

$\max|b_k|$ représentant la valeur absolue maxima des éléments de $g(x)$ qui figurent dans la matrice M_k.

La limite cherchée d est alors le plus petit des nombres a_0/b_0 et $d_k (k=1, 2, \ldots, n)$.

CALCUL FONCTIONNEL. — *Sur les opérateurs normaux maximaux dans l'espace hilbertien séparable et complet. Représentation canonique.* II. Note (*) de M. **Otton Martin Nikodym**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La théorie des lieux, exposée dans la Note précédente est utilisée pour transformer les vecteurs de l'espace hilbertien en des fonctions, à μ-carré sommable, où μ est une mesure convenable, et donner à un opérateur normal N la forme « diagonale ». On donne à N, lorsque son spectre est simple, la forme $N\varphi(z) = z.\varphi(z)$ où z est la variable complexe. Pour N général on opère sur l'union disjointe et au plus dénombrable de copies du plan complexe.

7. Nous reprenons les notions et notations de la Note précédente. Considérons la tribu (s) de 5. Pour que $s(f)$ puisse être étendu sur tous les sous-ensembles boréliens α du plan P de manière qu'on ait $s(\bigcup_{n=1}^{\infty}\alpha_n) = \Sigma_{n=1}^{\infty} s(\alpha_n)$ il faut et il suffit que les conditions 4° et 5° de 2 soient satisfaites. Admettons-les. L'ensemble des espaces $s(\alpha)$ constitue une tribu (s_b) dénombrablement additive; c'est l'extension borélienne de (s). Comme toute tribu d'espaces admet une mesure dénombrablement additive et effective μ et, comme les hypothèses I et II de 5 peuvent être prouvées dans le cas présent, la théorie esquissée dans 6 s'applique. La mesure μ induit une mesure dénombrablement additive dans la tribu (F_b) des ensembles boréliens de P.

([2]) A. Ostrowski, *Bull. Sc. math.*, **61**, 1937, p. 19; *voir* aussi M. Parodi, *Mémorial des Sciences mathématiques*, Gauthier-Villars, Paris, fasc. **118**, p. 41.

(*) Séance du 29 mars 1954.

8. On voit de 2 qu'à un opérateur normal N les remarques 6 et 7 sont valables. Appelons (s) *tribu spectrale de N* et (s_b) sa *tribu spectrale borélienne*. Admettons que (s_b) est saturée dans $\mathfrak{H}$. Il existe alors un vecteur générateur $\vec{\omega}$ de $\mathfrak{H}$ par rapport à (s_b) et tel que $\vec{\omega} \in \mathbf{O}N$. Posons $\mu(a) = \|\mathbf{P}_a \vec{\omega}\|^2$ pour $a \in s_b$; cette mesure est dénombrablement additive et effective. Soit E un ensemble mesurable de s_0-lieux, $\Omega_E(\sigma)$ sa fonction caractéristique et, $e = [E]$. La correspondance $\mathbf{S}$ qui attache à $\Omega_E(\sigma)$ le vecteur $\mathbf{P}_e \vec{\omega}$ se généralise à toutes les fonctions $X(\sigma)$ au μ-carré sommable (c. somm.) et à tous les vecteurs X de $\mathfrak{H}$: elle est isomorphique et isométrique. De plus $\mathbf{S}^{-1}$ transforme N en l'opérateur

$$\mathfrak{N}\, X(\sigma) = \lambda(\sigma) . X(\sigma), \tag{1}$$

ou $\lambda(\sigma)$ est égal au nombre complexe qui est le sommet du lieu $\tau = \mathbf{A}^{-1}(\sigma)$, l'égalité dans (1) est vraie à un ensemble nul près, et $X(\sigma)$ est au μ-carré-sommable. (1) est une représentation « diagonale » de N.

9. Nous transformerons (1) en un opérateur opérant sur des fonctions de la variable complexe, que voici. D'une manière générale posons $Y = \mathbf{A}y$, désignons par $\bar{y}$ l'ensemble des F_0-lieux composés de y et de tous les lieux voisins de ceux de y et, par Vert y l'ensemble des sommets des lieux de y. Nous dirons que y est *distingué*, si $y = \bar{y}$, Vert y est μ-mesurable, $\mathbf{A}y$ est mesurable et aucun lieu de y ne se trouve à l'infini.

LEMME. — *Il existe une correspondance* $\mathbf{T}$ *attachant à tout ensemble mesurable* X *un ensemble* y *de manière que* : 1° y *est distingué*; 2° $[X] = [Y]$; 3° Vert y *est* μ-*mesurable*; 4° μ(Vert y) $= \mu X$; 5° *si* $X_1 \cap X_2 = \emptyset$, *on a*

$$\mu(\text{Vert } y_1 \cap \text{Vert } y_2) = 0$$

et, si de plus, $X_1 \cup X_2 = V$, *on a*

$$\mu(\text{Vert } y_1) + \mu(\text{V } y_2) = \mu(\text{Vert}) = \mu(P).$$

10. Il en résulte l'existence d'une correspondance $\mathbf{T}^*$, telle que : 1° son domaine est la classe de tous les ensembles mesurables X de s_0-lieux; 2° $\mathbf{T}^* X$ est distingué; 3° le contre domaine de $\mathbf{T}^*$ constitue une tribu dénombrablement additive avec le vide comme zéro et avec l'ensemble w de tous les F_0-lieux, qui ne se trouvent à l'infini, comme l'unité; 4° l'égalité d'éléments du contre domaine est celle modulo la classe des ensembles distingués x avec $\mu \mathbf{A}(x) = \mu$ Vert $x = 0$; 5° $\mathbf{T}^*$ est un isomorphisme. $\mathbf{T}^*$ s'étend aux fonctions $f(\sigma)$ mesurables et, son effet est qu'à $f(\sigma)$ correspond une fonction $F(\tau)$ des F_0-lieux telle que, dans chaque quadruple de lieux voisins, $F(\tau)$ admet la même valeur. Ceci permet de faire correspondre à $f(\sigma)$ au μ-c.somm. une fonction $\varphi(z)$, à μ-c.somm., de la variable complexe z, cette correspondance $\mathfrak{T}$ étant isomorphique et isométrique. $\mathfrak{T}$ transforme la fonction $g(\sigma) =$ Vert τ, où $\mathbf{A}\tau = \sigma$, en $\varphi(z) = z$ presque μ-partout. Par conséquent N obtient la forme *canonique* : $\mathbf{N}(\varphi(z)) = z . \varphi(z)$ presque μ-partout.

Parmi les transformations $\mathfrak{T}\mathfrak{S}^{-1}$ qui change les vecteurs de $\mathfrak{H}$ en des fonctions $\varphi(z)$ au μ-*c*. sommable et donne à N la forme canonique, se trouve une $\mathfrak{C}$ appelée *naturelle* qui peut être définie comme engendrée par la relation $s = s(\alpha)$ induite par l'échelle spectrale $s(\theta)$ de N.

11. Admettons maintenant que la tribu (s_b) spectrale borélienne de N n'est pas saturée. Il existe alors une suite, au plus dénombrable $\{q_n\}$, d'espaces telle que : 1° les q_n sont compatibles entre eux et compatibles avec tous les espaces de s_b; 2° la plus petite tribu $(s_b)^\star$, comprenant s_b et les q_n, est saturée, N se trouve décomposé ainsi en des opérateurs normaux, N_n dans q_n avec les tribus spectrales boréliennes $(s_b).q_n$. Si $\vec{\omega} \in \mathfrak{D}N$ est un vecteur générateur de $\mathfrak{H}$ par rapport à $(s_b)^\star$, ses projections $\vec{\omega}_n$ sur q_n fournissent des vecteurs générateurs dans les q_n et des mesures μ_n respectives. N_n obtient une représentation canonique sur le plan complexe P. Ceci engendre la représentation *canonique* de N sur l'union disjointe W de plusieurs copies exactes de P, à savoir :

$$N(\varphi(p)) = (\text{Nom}\, p, \varphi(p))$$

où $\varphi(p)$ sont des fonctions au μ-*c*. sommable (μ est défini par les μ_n) dans W, $\text{Nom}\, p$ désigne le nombre complexe déterminé par le point p de W, et où l'égalité est celle de μ-partout sur W.

12. La forme canonique se prête à la fondation bien naturelle du calcul opératoire sur les opérateurs normaux et elle fournit une définition visuelle de la multiplicité du spectre continu de N.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Valeur extrémale des distributions de probabilités conditionnelles dans une chaîne de Markoff.* Note (*) de M. **Otto Hittmair**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie en toute généralité les conditions sous lesquelles les intégrales d'une chaîne de Markoff peuvent être remplacées par une valeur extrémale de la fonction à intégrer.

Pour chaque processus de Markoff la probabilité conditionnelle d'une valeur $x(t+\tau)$ à l'instant $t+\tau$ sous condition d'une valeur $x(t)$ à l'instant t précédent est donnée par

$$(1)\quad f[x(t+\tau) \mid x(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} \ldots p\text{-fois} \int_{-\infty}^{\infty} f(x_{p+1} \mid (x_p) f(x_p \mid x_{p-1}) \ldots, f(x_1 \mid x_0)\, dx_p \ldots dx_1,$$

où $x_{p+1} = x(t_{p+1}) = x(t+\tau)$ et $x_0 = x(t)$. Les instants $t_1 \ldots t_p$ doivent partager l'intervalle en parties égales Δt aussi nombreuses que la définition d'un processus de Markoff l'exige, c'est-à-dire, que la probabilité d'une valeur x_i ne

(*) Séance du 22 février 1954.

dépend que de x_{i-1} à l'instant précédent, quelle que soit la façon dont cette valeur a été atteinte.

Considérons maintenant le i-ième produit de la chaîne (1).

$$\varphi(x_i) = f(x_{i+1} \mid x_i) f(x_i \mid x_{i-1})$$

pour les valeurs marginales x_{i+1} et x_{i-1} fixées.

On a évidemment

$$f(x_{i+1} \mid x_{i-1}) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x_i)\, dx_i. \tag{2}$$

La valeur moyenne m_i dans la distribution $\varphi(x_i)$ est définie par

$$m_i = \int_{-\infty}^{\infty} x_i\, \varphi(x_i)\, dx_i.$$

Or, sous l'hypothèse que le rapport

$$c = \frac{f(x_{i+1} \mid x_{i-1})}{\varphi(m_i)} \quad \text{soit constant,} \tag{3}$$

c'est-à-dire, indépendant de x_{i+1} et x_{i-1}, (1) peut s'écrire dans la forme suivante :

$$f(x_{p+1} \mid x_0) = c_p f(x_{p+1} \mid m_p) f(m_p \mid m_{p-1}) \ldots f(m_1 \mid x_0). \tag{4}$$

En interprétant $\varphi(x_i)$ comme distribution de masse, cela veut dire qu'on a mis la masse entière au centre de gravité au lieu de faire la somme de toute la distribution. Or, en général ce centre de gravité est aussi un point de poids maximum. Avec l'hypothèse

$$\left.\frac{d\varphi(x_i)}{dx_i}\right|_{x_i = m_i} = 0, \tag{5}$$

on peut alors formuler (4) sous forme extrémale :

$$f(x_{p+1} \mid x) = c_p \,\text{extr}\,\{ f(x_{p+1} \mid x_p) \ldots f(x_1 \mid x_0) \} \tag{6}$$

par rapport aux variables $x_1 \ldots x_p$.

Cette relation vaut en particulier pour le cas où $f(x_{i+1} \mid x_i)$ est Gaussien. Alors son application dans le domaine de fluctuations (1) est évidente.

(1) L. Onsager, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 2265 ; L. Onsager et S. Machlup, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1505.

ÉLASTICITÉ. — *Sur l'emploi des réseaux résistifs superposés pour la solution de problèmes à valeur propre de poutres et colonnes.* Note (*) de M. **Robert Scanlan**, présentée par M. Joseph Pérès.

On montre que la méthode analogique des réseaux superposés de Malavard et Boscher (1) peut être avantageusement étendue à l'étude des vibrations de flexion des poutres ainsi qu'au flambage des colonnes.

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1130.

Vibration des poutres en flexion. — En représentant une poutre par des masses *m* concentrées en des points tels que *i* ou *j* et en désignant par ω la pulsation, w_i la flèche en *i*, δ_{ij} la flèche en *i* due à une charge *unitaire* placée en *j* (coefficient d'influence), les déplacements sont donnés par les équations :

$$w_i = \omega^2 \sum_j \delta_{ij} m_j w_j. \tag{1}$$

La détermination des coefficients d'influence δ_{ij} peut s'effectuer au moyen du réseau électrique. La résolution des équations (1) donnera ensuite les modes et les fréquences de vibration.

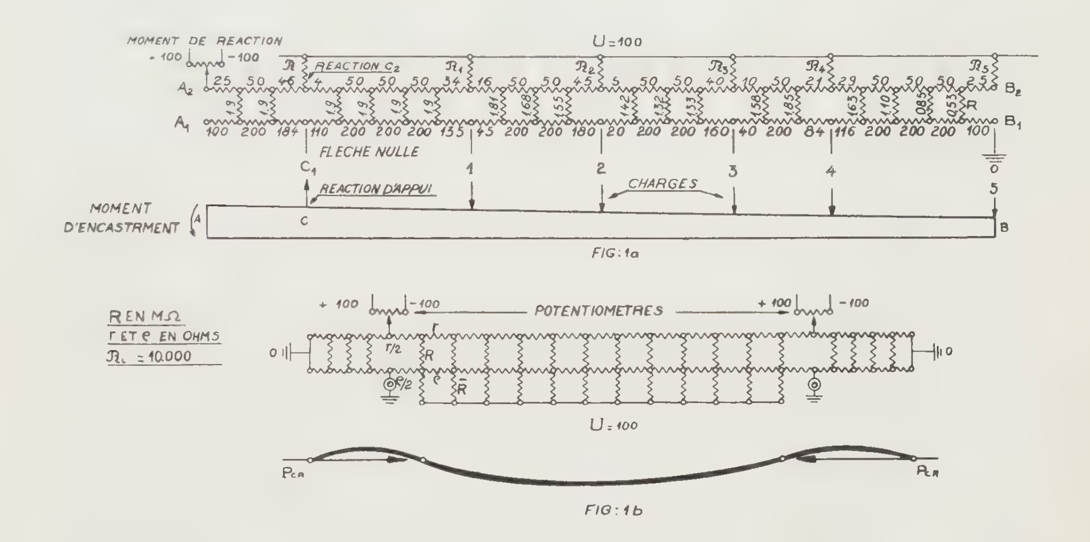


FIG: 1a

FIG: 1b

J'ai étudié par ce procédé différents cas de poutre cantilever dont la figure 1 *a* donne un exemple du montage électrique correspondant à une poutre de section variable avec encastrement particulier. Je rappelle que les potentiels des lignes A_2B_2 et A_1B_1 correspondent respectivement aux moments de flexion et aux déplacements. Pour obtenir les coefficients d'influence dus à une charge unitaire placée en *j*, on alimente la ligne A_2B_2 en ce point *j* en envoyant une intensité unité par l'intermédiaire d'une résistance $\mathcal{R}_j$ et l'on mesure les potentiels des points de la ligne A_1B_1. On tient compte des conditions d'équilibre statique et des conditions aux limites de la façon suivante : on alimente le point C_2 au droit de la réaction d'appui, on règle le potentiel de A_2 (moment d'encastrement) pour obtenir un potentiel nul au point B_2 (moment nul), le point B_1 est porté au potentiel zéro, le point A_1 n'est pas alimenté ($dw/dx = 0$). Le potentiel du point C_1, au droit de l'appui, correspond au déplacement nul.

Il est encore possible d'atteindre directement le *premier mode* sans être astreint à utiliser les coefficients d'influence : on impose dans ce cas des charges $\omega^2 m_i w_i$ que l'on obtient par approximations successives.

Les modes, fréquences et coefficients d'influence sont obtenus avec une précision de l'ordre de 1 % comme l'a montré la comparaison, dans un cas particulier, avec des valeurs calculées ([2]).

Flambage des colonnes. — Une forme assez générale des équations du flambage d'une colonne est la suivante :

$$w_i = P_{cr} \sum_j \delta_{mij} w_j \tag{2}$$

où P_{cr} est la charge critique inconnue et δ_{mij} est le coefficient d'influence qui correspond à la flèche au point i provoquée par un moment unitaire appliqué au point j de la poutre. Le réseau électrique peut être employé pour obtenir les coefficients d'influence δ_{mij} qui servent à la résolution des équations (2); il est encore possible de l'utiliser pour déterminer de façon plus directe le mode et la charge critique en suivant un procédé d'approximations successives analogue à celui indiqué plus haut.

On remarquera que dans ce problème de colonnes, le moment de flambage $P_{cr}w$ ne provient ni d'une charge ni d'une réaction d'appui latérale; pour le représenter dans le montage analogique de la poutre, il est nécessaire d'ajouter une nouvelle alimentation du réseau inférieur au moyen de résistances $\bar{R}_j$ proportionnelles à $(EI/w)j$, où $(EI)j$ représente la rigidité. Les valeurs convenables des $\bar{R}_j$ sont obtenues par approximations successives à partir d'une répartition initiale de la flèche dont le choix peut être assez arbitraire.

La représentation d'un encastrement élastique peut se faire, comme il est indiqué sur la figure 1 *b* en prolongeant la barre au delà des points d'application des charges longitudinales : on réalise de la sorte une poutre à quatre appuis dont l'élasticité des parties extérieures correspond à l'élasticité des encastrements.

Cinq exemples calculables directement ([3]) ont été traités : colonne de rigidité constante avec : *a*. appuis simples, *b*. encastrements rigides, *c*. un encastrement rigide et un appui simple, *d*. encastrements élastiques ; enfin *e*. rigidité variable, appuis simples. Les nombres qui suivent donnent, dans chaque cas P_{cr} calculé et P_{cr} obtenu au réseau : 197,4 et 197,5 ; 790 et 788 ; 405 et 405 ; 448 et 453 ; 239 et 239.

([2]) R. Scanlan et R. Rosenbaum, *Aircraft Vibration and flutter*, Macmillan, New-York, 1951, p. 171.

([3]) S. Timoshenko, *Strength of Materials*, 2e ed., vol. II, Van Nostrand, New-York, p. 208. R. Scanlan, *Journ. Franklin Inst.*, vol. 248, n° 2, août, 1949.

ÉLASTICITÉ. — *Sur le flambement dans les consoles et arcs à plan moyen.* Note de M. **Pierre Blaise**, présentée par M. Maurice Roy.

Les consoles ou arcs à plan moyen soumis à des forces agissant dans ce plan moyen peuvent être considérés comme une chaîne d'éléments élastiques au sens donné à ce terme dans *Formules élémentaires pour le calcul des poutres, arcs et portiques à plan moyen* (¹).

Les déformations seront définies par Θ_i, rotation du plan mobile du chaînon de rang i, U_i, V_i, déplacements selon les axes de référence du point de ce plan confondu avant l'application des forces avec l'origine.

Les Θ_i, U_i, V_i, peuvent être exprimés en fonction linéaire et homogène des éléments de réduction des systèmes de forces partiels agissant sur les plans mobiles des divers chaînons.

Si l'influence des déformations sur les efforts est négligeable, ces expressions fournissent explicitement les déformations de la console ou de l'arc.

Si l'influence des déformations sur les efforts est prise en compte au second ordre près, ces expressions, tout en restant homogènes en fonction des forces, deviennent linéaires en fonction des déformations, soit des divers Θ_j, U_j, V_j.

Les Θ_i, U_i, V_i sont alors déterminés par un système d'équations linéaires. L'impossibilité ou l'indétermination de l'équilibre se produit lorsque le déterminant des coefficients de ces équations s'annule. Ce cas ne peut se produire pour des forces petites, car le déterminant en cause tend vers 1 lorsque les forces tendent à s'annuler. L'indétermination se produit si de plus tous les termes indépendants des Θ_i, U_i, V_i sont nuls, mais alors $\Theta_i = U_i = V_i = 0$ pour toute valeur de i est solution du système d'équations. Cette indétermination qui constitue le phénomène du flambement ne se produit donc que pour un système de forces non nul et dont l'application est compatible avec un état non déformé.

Il faut et suffit pour cela que la résultante des efforts totaux appliqués au plan mobile de tout chaînon ait pour support un des axes principaux du chaînon considéré et que, de plus, la compressibilité du chaînon selon la direction de cette résultante soit nulle.

Ces conditions imposent des conditions très restrictives à la console ou l'arc pour que le phénomène de flambement se produise : en l'espèce, l'un des coefficients de compressibilité de chaque chaînon doit être nul. Cette condition étant réalisée, le système de forces causant le flambement est alors déterminé à un arbitraire près dans chaque système partiel, et dans l'ensemble à un facteur près : ce facteur sera déterminé par la condition d'annulation du déterminant des coefficients des inconnues.

(¹) *Annales des Ponts et Chaussées*, juillet-août 1952, p. 407.

Il faut toutefois remarquer que, si le système de forces est déterminé à un facteur près dans l'état non déformé par la condition de possibilité d'équilibre dans cet état non déformé et les données complémentaires du cas particulier traité, la forme des équations en Θ_i, U_i, V_i dépend de la façon dont les forces appliquées varient lorsque les déformations interviennent. La condition d'annulation du déterminant fait intervenir ce facteur, auquel est ainsi soumis le phénomène de flambement.

Si l'on considère plus particulièrement le cas où les systèmes partiels appliqués aux plans mobiles des divers chaînons se réduisent à des forces passant par l'origine des axes principaux du chaînon, restant parallèles à elles-mêmes dans les déplacements tout en accompagnant l'origine du plan mobile du chaînon, les termes en U_i et V_i disparaissent des expressions des Θ_i, et les équations en Θ_i peuvent être considérées isolément.

Si Φ_j est la grandeur de la résultante de l'ensemble des efforts appliqués au plan mobile du chaînon de rang j, Δs_j la distance dans l'état non déformé des origines de coordonnées $\xi_j \eta_j$ des axes principaux en chaînon de rang respectifs $j-1$ et j, si $K_{\theta p}$ et K_{vp} sont la flexibilité et la compressibilité non nulle du chaînon de rang p, ces expressions sont :

Pour une console encastrée à l'élément $i=1$,

$$\Theta_i = \sum_{1}^{i} K_{\theta p} \sum_{p}^{n-1} \Phi_{j+1}(\Theta_{j+1} K_{v,j+1} \Phi_{j+1} - \Theta_j \Delta s_{j+1}).$$

(On constate que si l'élasticité est répartie et si à la limite $K_{v(j+1)} \Phi_{j+1}/\Delta s_{j+1}$ est constant le long de la console, le problème de la console déformable par effort tranchant se réduit à celui de la console uniquement flexible.)

Pour un arc non déformable par effort tranchant rapporté à ses axes principaux, encastré à l'élément 1 et à l'élément n :

$$\Theta_i = \sum_{1}^{n-1} \Theta_j \Phi_{j+1} \Delta s_{j+1}$$

$$\times \left(\frac{\sum_{1}^{i} K_{\theta p} \sum_{1}^{j} K_{\theta p}}{\sum_{1}^{n} K_{\theta p}} - \sum_{1}^{j \leq i} K_{\theta p} + \frac{\sum_{1}^{i} \eta_p K_{\theta p} \sum_{1}^{j} \eta_p K_{\theta p}}{\sum_{1}^{n} \eta_p^2 K_{\theta p}} + \frac{\sum_{1}^{i} \xi_p K_{\theta p} \sum_{1}^{j} \xi_p K_{\theta p}}{\sum_{1}^{n} \xi_p^2 K_{\theta p}} \right).$$

Les termes Φ_j sont facilement déterminés à un facteur près, qui s'obtiendrait en annulant le déterminant des coefficients des équations en Θ_i. Cette résolution étant pratiquement impossible en général, les racines les plus basses du déterminant seront obtenues en cherchant la déformée par itération.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Le diamètre des satellites de Jupiter, de Titan et de Neptune, déterminé par le micromètre biréfringent avec un grand pouvoir séparateur.* Note de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

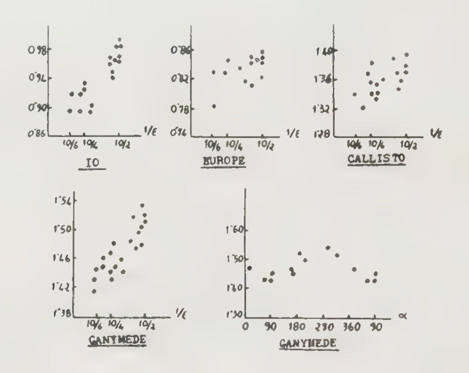
Le micromètre à double image peut définir le diamètre d'un petit astre de brillance uniforme à mieux que 1/5ᵉ du pouvoir séparateur. L'erreur d'assombrissement au bord est réduite par l'emploi d'un grand pouvoir séparateur. La précision est encore souvent limitée par la présence de taches sur ces astres. Io mesure 3 550 km, Europe 3 100, Ganymède 5 600, Callisto 5 050, Titan 4 950, Neptune environ 45 000.

Mesure des diamètres planétaires à double image. — Dans une lunette astronomique le contour des astres apparaît flou parce que la lumière est étalée par les aberrations, la turbulence atmosphérique, la diffraction, les phénomènes physiologiques de la vision. Le micromètre à double image permet une définition particulièrement exacte de ce bord; l'astre est dédoublé en deux images que l'on rend tangentes et les deux dégradés opposés se compensent. Les expériences réalisées au laboratoire montrent que les mesures donnent le diamètre exact d'un grand disque à 1/10ᵉ de la largeur ε de la région dégradée du bord. Pour les petits disques de diamètre environ 5 ε, la précision diminue, différents observateurs accordent encore leurs mesures à mieux que $\varepsilon/5$ autour du diamètre correct; lorsque la brillance décroît au-dessous de 0,001 stilb, une légère erreur systématique apparaît et diminue la valeur mesurée; elle atteint $\varepsilon/5$ pour les très faibles brillances. Une augmentation du grossissement au-dessus du minimum nécessaire n'intervient que par la modification de brillance qu'elle entraîne. Lorsque l'image est agitée par la turbulence atmosphérique, les grandes ondulations font rapprocher les images, les fins bouillonnements les font éloigner légèrement; *des petits disques de brillance uniforme et de diamètre apparent supérieur à 4 ε peuvent être mesurés avec une précision généralement supérieure au cinquième du pouvoir séparateur* ε. Cette précision, au moins comparable dans ce cas à celle des dispositifs interférentiels, est obtenue en laissant à l'instrument le pouvoir séparateur maximum.

Erreur systématique d'assombrissement au bord. — Mais les astres ne sont pas uniformément brillants; leurs bords paraissent généralement assombris. L'étalement de lumière produit par l'instrument recouvre en partie la région assombrie; l'observateur mesure par défaut. De plus les taches de la surface, lorsqu'elles se projettent au bord, semblent déformer localement les contours et peuvent diminuer le diamètre apparent. Les déterminations des petits diamètres apparents obtenues avec les interféromètres, discomètres, micromètres biréfringents ou interférentiels avec des pouvoirs séparateurs insuffisants semblent fournir généralement des résultats trop faibles.

Mesures effectuées. — La lunette de 60 cm installée à l'instigation de B. Lyot à l'Observatoire du Pic du Midi montre souvent les planètes avec un pouvoir séparateur qui atteint 0″,2. Cette circonstance avait déjà été exploitée pour la mesure des diamètres (1), (2); elle permet de réduire l'erreur d'assombrissement du bord. J'ai mesuré les astres de petit diamètre apparent avec le micromètre biréfringent imaginé par B. Lyot en 1946. J'ai observé en 1948, 1950, 1952, 1953, pendant environ 30 nuits ; MM. G. Bruch, A. Cachon, H. Camichel, M. Gentili ont apporté d'importantes contributions; l'ensemble représente environ 150 déterminations complètes.

Pour apprécier l'importance de l'erreur d'assombrissement au bord, j'ai mesuré avec différents pouvoirs séparateurs en m'aidant des aberrations occasionnelles, de la turbulence et en diaphragmant jusqu'à 19 cm; les courbes telles que celles de la figure montrent les variations progressives des diamètres mesurés. J'exposerai ultérieurement d'autres mesures sur les planètes principales, obtenues avec mon micromètre à grand dédoublement (3).



Résultats. — *Io* est très sombre aux deux pôles; le diamètre équatorial, moins altéré (*figure*) conduit à la valeur corrigée 0″,97 à 5 U. A., soit 3 550 km (environ 25 déterminations); une mesure médiocre du diamètre de l'ombre sur le disque donne 0″,95. *Europe*, peu assombri au bord, donne 0″,85, soit 3 100 km (environ 25 déterminations); sur *Callisto*, très terne, les mesures moins précises fournissent 1″,38, soit 5 050 km (environ 25 déterminations). Le diamètre équatorial de *Ganymède* donne 1″,50 mais les mesures sont dispersées et affectées par les taches du sol que la rotation amène successivement au bord : les mesures polaires plus précises montrent une variation du diamètre apparent avec la position sur l'orbite (*fig.* $\alpha = 0$ au passage sur le disque), attribuable à l'existence d'une région sombre excentrique

(1) H. Camichel, *Ann. Aph.*, 16, 1953, p. 42.

(2) P. Muller, *J. des Observateurs*, 32, 1949, p. 77.

(3) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1477.

dans les régions polaires. Sans cette tache le diamètre est 1",53, soit 5 600 km (environ 30 déterminations). *Titan*, à 9 U.A., mesure 0",75 soit 4 950 km (15 mesures); les bords sont assombris, les taches variables. *Neptune*, à 30 U. A., fournit 2",04 (10 mesures), mais cette valeur est probablement un peu faible parce que l'astre est à la fois sombre et très estompé au bord. On pourra comparer ces déterminations avec celles des précédents auteurs (1), (2), (4).

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le rang de l'algèbre de matrices se trouvant dans la méthode de fusion de M. Louis de Broglie*. Note (*) de M. **Friedrich L. Bauer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la théorie des particules à spin, la méthode de fusion de M. Louis de Broglie définit la formation des matrices nouvelles avec les matrices bien connues de Dirac, α_μ, $\mu = 1 \ldots 4$, selon le procédé

$$\beta_\mu = \sum_{k=1}^{N} \alpha_\mu^k,$$

où l'élément $\alpha_\mu^k = 1 \times 1 \times \ldots \times 1 \times \alpha_\mu \times 1 \times \ldots \times 1 \times 1$ est formé par N matrices, la matrice α_μ se trouvant à la $k^{\text{ième}}$ position; 1 est la matrice unité, $\times$ est le symbole du produit direct.

Pour chaque N, les éléments β_μ forment une (autre) algèbre de matrices. Dans les cas N = 1, 2, 3, on connaît explicitement les représentations irréductibles : elles sont

de degré	4	pour N = 1;
»	1, 5 et 10	» N = 2;
»	4, 16 et 20	» N = 3.

Le rang de l'algèbre est respectivement 16, 126 et 672, égal à la somme aux carrés des degrés. Madhava Rao (1) a donné une énumération pour le cas N = 3, mais la généralisation par ce chemin direct est trop difficile.

On sait que la méthode de fusion peut s'interpréter du point de vue de la Théorie des Groupes. Nos recherches nous ont conduit au corrolaire suivant d'un théorème plus général, intéressant pour la physique théorique.

---

(4) Michelson, *Nature*, 45, 1891, p. 160; Barnard, *M. N. R. A. S.*, 55 et 56; Bigourdan *Ann. Obs. Paris*, 21; Hamy, *Bull. Astron.*, 16, 1899, p. 257; T. J. J. See, *Astr. Nachr.*, n° 3745-3868; Salet et Bosler, *Bull. Astron.*, 23, 1906, p. 325; A. Danjon, *Ann. Aph.*, 8, 1944, p. 135; W. Rabe, *Astr. Nachr.*, 234, 1928, p. 153; G. P. Kuiper, *Ann. Aph.*, 110, 1949, p. 93.

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) B. S. Madhava Rao et al., *Proc. Roy. Soc. London* A, 187, 1946, p. 385.

THÉORÈME. — *Le rang $\mathfrak{N}$ de l'algèbre de fusion est donné par la formule*

$$\mathfrak{N} = \frac{\binom{N+7}{7}\binom{N+5}{3}}{\binom{7}{7}\binom{5}{3}} = \frac{\binom{N+7}{7}\binom{N+5}{3}}{10}$$

On peut vérifier immédiatement les cas précédents. Pour $N = 4$, l'on obtient $\mathfrak{N} = 2\,772$, pour $N = 5$, on a $\mathfrak{N} = 9\,504$. La démonstration est basée pour le cas général sur quelques considérations exposées dans une communication qui paraîtra dans les *Mathematische Annalen*.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Le champ $\vec{E}$ et l'induction $\vec{D}$ d'une charge électrique ponctuelle dans le vide.* Note (*) de M. **ÉMILE DURAND**, présentée par M. Louis de Broglie.

La charge ponctuelle q étant supposée placée à l'origine O des coordonnées, on peut définir un potentiel de polarisation $\vec{\Pi}$ par

$$(1) \qquad \vec{\Pi}(x, y, z) = \frac{q}{4\pi}\int_C \frac{\vec{\lambda}}{r}\,dl;$$

C est une courbe quelconque issue de l'origine O et se perdant à l'infini ; $\vec{\lambda}$ est le vecteur unitaire de la tangente positive à la courbe ; r est la distance du point x, y, z, à l'élément dl de la courbe C. (1) est donc le potentiel de polarisation d'une distribution de dipôles tangentiels ayant une densité linéaire uniforme $\vec{\nu} = q\vec{\lambda}$. Ce potentiel $\vec{\Pi}$ obéit à

$$(2) \qquad \Delta\vec{\Pi} = -\vec{P}, \qquad \text{avec} \quad \vec{P} = -\frac{q}{4\pi}\int_C \vec{\lambda}.\Delta\left(\frac{1}{r}\right)dl.$$

Ce vecteur $\vec{P}$ est bien la densité volumique de polarisation électrostatique correspondant à une densité linéaire $\vec{\nu} = q\vec{\lambda}$, puisque l'on a

$$(3) \qquad \vec{\mathfrak{P}} = \int_v \vec{P}\,dv = -\frac{q}{4\pi}\int_C \vec{\lambda}\,dl \int_v \Delta\left(\frac{1}{r}\right)dv = q\int_C \vec{\lambda}\,dl.$$

Comme il se doit, $\vec{P}$ est partout nul sauf sur la courbe C où il devient brusquement infini. De $\vec{\Pi}$ on déduit le potentiel scalaire V et l'antipotentiel-vecteur $\vec{A}'$ par

$$(4) \qquad \varepsilon_0 V = -\operatorname{div}\vec{\Pi}, \qquad \vec{A}' = \overrightarrow{\operatorname{rot}}\,\vec{\Pi},$$

(*) Séance du 29 mars 1954.

puis le champ $\vec{E}$ et l'induction $\vec{D}$ par les expressions

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\, V, \qquad \vec{D} = \overrightarrow{\text{rot}}\, \vec{A}'. \tag{5}$$

D'après l'identité $\overrightarrow{\text{rot}}\, \overrightarrow{\text{rot}}\, \vec{\Pi} = \overrightarrow{\text{grad}}\, \text{div}\, \vec{\Pi} - \Delta\vec{\Pi}$, on en déduit que l'on a, entre $\vec{D}$ et $\vec{E}$, la relation

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \tag{6}$$

On a donc partout $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}$, sauf sur la courbe C qui est d'ailleurs arbitraire. Cependant il faudrait bien se garder de faire disparaître $\vec{P}$ de ces formules car les sources des vecteurs n'apparaîtraient plus.

Des expressions précédentes on tire les équations régissant les champs, soit

$$\begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}}\, \vec{E} = 0 & \text{div}\, \vec{D} = 0 \\ \text{div}\, \vec{E} = \dfrac{\rho}{\varepsilon_0}, & \overrightarrow{\text{rot}}\, \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{i}'. \end{cases} \tag{7}$$

à condition de poser

$$\rho = -\text{div}\, \vec{P}, \qquad \varepsilon_0 \vec{i}' = \overrightarrow{\text{rot}}\, \vec{P}. \tag{8}$$

Si l'on avait une courbe C polarisée, ρ et $\vec{i}'$ seraient les densités volumiques fictives associées à la polarisation; mais ici la réalité est la charge ponctuelle q et tout le reste n'est que fiction associée à cette charge. L'ensemble constitue un artifice de calcul permettant d'accéder au champ de deux manières, soit par le vecteur $\vec{A}'$, soit par le scalaire V. On a de plus l'avantage d'obtenir des formules qui seront inchangées dans les milieux matériels effectivement polarisés.

L'intégrale (1) donnant $\vec{\Pi}$ est divergente, mais les potentiels et antipotentiels donnés par (4) ont un sens; on peut donc tourner la difficulté en calculant V et $\vec{A}'$ par l'intégrale et en cherchant ensuite le vecteur $\vec{\Pi}$ qui leur correspond.

En choisissant comme courbe C une demi-droite coïncidant avec la partie négative de l'axe des z et en utilisant les coordonnées sphériques, on trouve

$$V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} \qquad \begin{cases} A'_\varphi = \dfrac{q}{4\pi r}\left(\dfrac{1-\cos\theta}{\sin\theta}\right) = \dfrac{q}{4\pi r}\,\text{tg}\,\dfrac{\theta}{2}, \\ A'_r = A'_\theta = 0. \end{cases} \tag{9}$$

Le vecteur $\vec{\Pi}$ qui correspond à ces potentiels, par les relations (4), s'écrit

$$\begin{cases} \Pi_x = \dfrac{q}{4\pi}\,\text{cotg}\,\theta\,\cos\varphi, \\ \Pi_y = \dfrac{q}{4\pi}\,\text{cotg}\,\theta\,\sin\varphi, \\ \Pi_z = \dfrac{q}{4\pi}\left\{\text{Log}\,\text{tg}\,\dfrac{\theta}{2} - 1\right\}. \end{cases} \tag{10}$$

La vérification est immédiate en utilisant les expressions des opérateurs div ou $\overrightarrow{\mathrm{rot}}$ en coordonnées polaires; avec les coordonnées cartésiennes, on utilisera les relations

$$(11)\qquad \frac{\partial\theta}{\partial x}=\frac{\cos\theta.\cos\varphi}{r},\qquad \frac{\partial\theta}{\partial y}=\frac{\cos\theta.\sin\varphi}{r},\qquad \frac{\partial\theta}{\partial z}=-\frac{\sin\theta}{r};$$

$$(12)\qquad \frac{\partial\varphi}{\partial x}=-\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta},\qquad \frac{\partial\varphi}{\partial y}=\frac{\cos\varphi}{r\sin\theta},\qquad \frac{\partial\varphi}{\partial z}=0.$$

Au lieu d'une courbe C issue de O, on peut considérer deux courbes symétriques par rapport à O et polarisées en sens inverse avec une densité $\pm q\vec{\lambda}/2$. Par exemple, avec deux droites issues de O, dans le prolongement l'une de l'autre, polarisées en sens inverse et coïncidant avec l'axe des z, on a

$$(13)\qquad V=\frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{1}{r},\qquad A'_\varphi=-\frac{q}{4\pi r}\cot g\,\theta,\qquad A'_r=A'_\theta=0;$$

ce qui conduit pour $\vec{\Pi}$ à l'expression

$$(14)\qquad \Pi_x=\Pi_y=0,\qquad \Pi_z=\frac{q}{4\pi}\,\mathrm{Log}\,\mathrm{tg}\,\frac{\theta}{2}.$$

Notons que Π_z est, à un coefficient près, la fonction associée de Legendre et de seconde espèce $Q_0^0(\cos\theta)$.

MAGNÉTISME. — *Sur les rapports gyromagnétiques des ferromagnétiques du groupe* Fe-Co-Ni *et les résultats expérimentaux de S. J. Barnett.* Note de MM. **Sheldon Brown** et **André J.-P. Meyer**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Si l'on admet les résultats expérimentaux de S. J. Barnett [1] c'est-à-dire que les ferromagnétiques du groupe du fer possèdent en partie un moment magnétique orbital, on peut essayer de calculer suivant un schéma déjà proposé par R. Forrer [2] [3], leurs rapports gyromagnétiques en s'appuyant sur les hypothèses et résultats expérimentaux suivants :

1° Les moments des ferromagnétiques du groupe du fer cristallisant dans le réseau du cube à faces centrées γ se décomposent en un moment de base μ_b, indépendant du point de Curie mais variable avec le titre électronique Z, et en un faible moment supplémentaire μ_s qui varie pour un Z donné avec la

(1) *Proc. Amer. Acad. Arts and Sc.*, **75**, 1944, p. 109; *Phys. Rev.*, **66**, 1944, p. 224.
(2) *J. Phys. Rad.*, **10**, 1939, p. 181.
(3) *J. Phys. Rad.*, **1**, 1940, p. 74.

composition de l'alliage et qui est en relation simple avec le point de Curie [Forrer ([2]), P. Taglang ([4])].

2° Le moment de base est dû à l'électron tournant, le moment supplémentaire est de nature orbitale [Forrer ([3])].

Le rapport gyromagnétique $\rho = (j/\mu)$ mesuré par une expérience gyromagnétique est donné par

$$\rho = \frac{\Delta J}{\Delta M} = \frac{\Delta(J_{spin} + J_{orb})}{\Delta(M_{spin} + M_{orb})}.$$

En introduisant

$$\frac{J_{spin}}{M_{spin}} = \frac{m}{e} \quad \text{et} \quad \frac{J_{orb}}{M_{orb}} = \frac{2m}{e}$$

on obtient

$$\rho\left(\frac{e}{m}\right) = \frac{\Delta(M_{spin} + 2M_{orb})}{\Delta(M_{spin} + M_{orb})} = 1 + \frac{\Delta M_{orb}}{\Delta M_{total}}.$$

En admettant que la contribution du moment orbital au moment total est la même pour l'expérience gyromagnétique que pour le moment μ mesuré à saturation, on peut écrire :

$$\rho\left(\frac{e}{m}\right) = 1 + \frac{\mu - \mu_b}{\mu}.$$

Les moments de base μ_b des alliages Fe—Co—Ni γ ont été déterminés par Taglang ([4]) par extrapolation, vers un point de Curie zéro, des moments mesurés de plusieurs séries d'alliages isoélectroniques. L'origine extrapolée des moments de base se situe à $Z = 28{,}56 \pm 0{,}005$; leur pente est de $-1\ \mu_B$/électron (valeur mesurée : $-0{,}98 \pm 0{,}07$), d'où s'en suivent par exemple pour Ni et Co des moments de base de 0,56 et 1,56 μ_B.

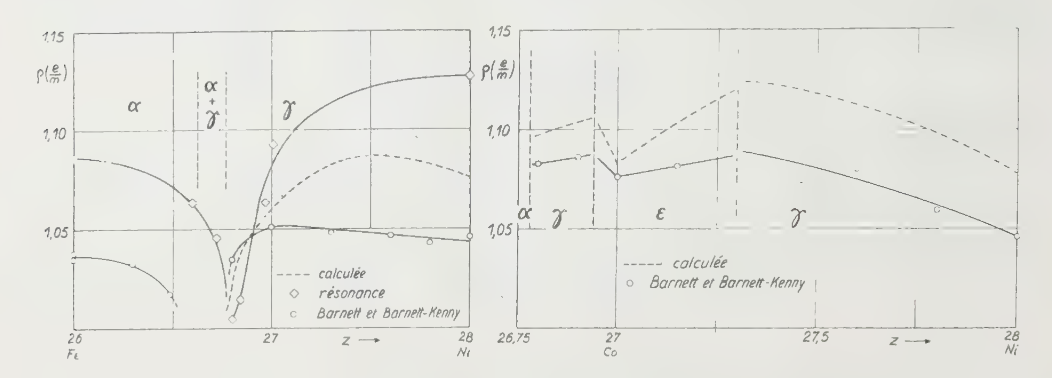
Dans un travail récent S. J. Barnett et G. S. Kenny ([5]) indiquent les facteurs ρ mesurés d'alliages Fe—Co, Fe—Ni et Ni—Co. Nous avons calculé les facteurs ρ de ceux de ces alliages qui cristallisent dans les réseaux γ et hexagonal ε en nous servant des moments à saturation mesurés par P. Weiss et R. Forrer ([6]) pour les alliages Fe—Co et Co—Ni et par Taglang ([4]), M. Peschard ([7]) et Spielmann ([8]) pour les alliages Fe—Ni. Nous avons admis que les alliages ε et γ possèdent un moment de base identique ([9]). Les courbes des points calculés et mesurés sont similaires bien que non identiques : leur différence peut être due à l'incertitude des moments de base.

La courbe calculée des Fe—Ni présente une rapide décroissance vers la

---

([4]) *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 414.
([5]) *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 723.
([6]) *Ann. de Phys.*, 12, 1929, p. 279.
([7]) *Thèse*, Strasbourg, 1925.
([8]) Strasbourg, inédit.
([9]) A.-J.-P. Meyer et P. Taglang, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 612.

valeur 1,00 pour une composition voisine de 40 % at. de Ni, proche de la limite d'existence de la phase γ. Ne connaissant pas les moments de base des alliages à cube centré α, il n'est pas possible de calculer la partie initiale de la courbe. Toutefois en se basant sur les valeurs des points de Curie, on peut



estimer que cette courbe doit présenter une décroissance correspondant à celle des points expérimentaux et que les courbes des alliages de phase α et γ, présentent une discontinuité dans la région où les deux phases coexistent. Les mesures de ρ par résonance ferromagnétique révèlent effectivement une discontinuité près de cette composition (10). Utilisant la formule de correspondance de C. Kittel (11) ($g-2=2-g'$) nous avons porté les points mesurés sur le graphique.

Nous notons en conclusion une certaine concordance entre les facteurs ρ calculés et ceux mesurés par Barnett et Barnett et Kenny. Si cette concordance devait ultérieurement se préciser, elle pourrait à la fois confirmer les résultats de Barnett et l'exactitude des hypothèses de Forrer.

DÉCHARGE ÉLECTRIQUE DANS LES GAZ. — *Étude de l'amorçage de la décharge électrique sans électrodes dans le néon et le xénon.* Note de M. **François Cabannes**, présentée par M. Gustave Ribaud.

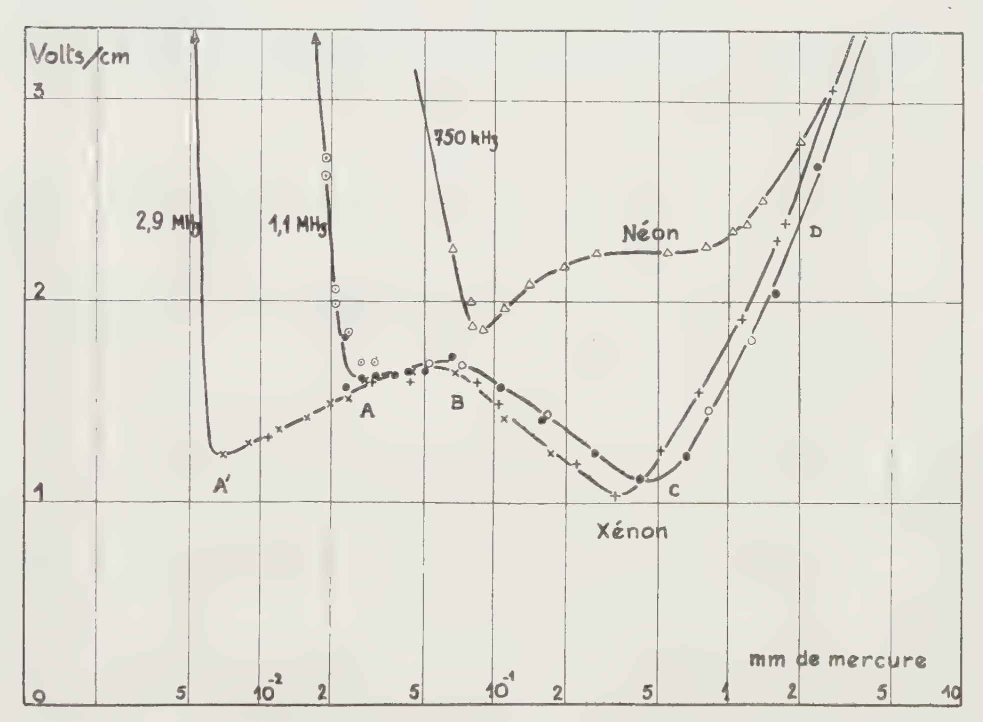
Le champ électrique inducteur qui provoque l'amorçage de la décharge induite dans le néon et le champ électrostatique dans la décharge avec électrodes ont des valeurs du même ordre de grandeur. Pour le xénon, les variations du champ inducteur avec la pression présentent deux minima, dont un indépendant de la fréquence, ce que nous essayons d'expliquer.

La décharge sans électrodes dans un gaz présente deux aspects suivant les valeurs du champ électrique, de la fréquence et de la pression. Le premier

(10) D. M. S. Bagguley, *Proc. Phys. Soc.*, A 66, 1953, p. 765.
(11) C. Kittel, *J. de Phys.*, 12, 1951, p. 291.

régime, dû au champ électrostatique du solénoïde, s'apparente à la décharge haute fréquence avec électrodes et à la colonne positive de la décharge en courant continu. La densité de courant y est petite. Townsend et Hayman (1) ont montré que le champ électrique y est indépendant de la densité de courant et de la fréquence entre 500 kHz et 6 MHz.

F. Esclangon (2) a indiqué le mécanisme de l'amorçage de la décharge induite; celle-ci s'amorce quand le champ électrique inducteur devient du même ordre de grandeur que le champ électrostatique dans le gaz, car la densité de courant peut alors croître sans entraîner une diminution du champ électrique. Le champ inducteur n'étant pas uniforme, nous considérons sa valeur maxima E_i prise sur la paroi du tube à décharge.



Variations du champ électrique inducteur à l'amorçage de la décharge induite en fonction de la pression.

Les résultats obtenus avec le néon sont représentés sur la figure. Le tube cylindrique mesurait 14 cm de long et 4,6 cm de diamètre. Cette courbe est assez semblable à celles de C. J. Brasefield (3) donnant pour le néon et l'hélium, le champ électrique dans la décharge avec électrodes.

La figure représente aussi les courbes obtenues par nous avec le xénon, le

(1) J. S. Townsend, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 55; R. L. Hayman, *Phil. Mag.*, 7, 1929, p. 586.

(2) *Thèse*, 1933, Paris (*Ann. de Phys.*).

(3) *Phys. Rev.*, 37, 1931, p. 82.

tube ayant 4 cm de diamètre. Les courbes représentant le champ inducteur à l'amorçage de la décharge induite en fonction de la pression présentent deux minima.

Nous trouvons, comme l'a observé Mlle Chenot [4] avec l'hydrogène, un minimum (C sur la figure) semblable à un minimum de Paschen, et une variation brusque (A) du champ à une pression qui dépend de la fréquence. Mais les positions relatives des deux minima ne sont pas les mêmes dans l'hydrogène et le xénon.

D'après les conditions de pression et de fréquence de nos expériences, les électrons oscillent en phase avec le champ. L'amplitude d de cette oscillation [5] est inférieure à quelques millimètres dans la région (BCD), le libre parcours moyen l des électrons également, il y a donc peu d'électrons qui rencontrent la paroi sur leurs trajectoires et l'on est en régime U.H.F. L'existence d'un minimum de Paschen doit donc s'expliquer par les processus d'apparition et de disparition des électrons en régime U.H.F.

Supposons que l'ionisation soit due aux chocs électroniques, et que les électrons disparaissent par diffusion vers la paroi. Le nombre des électrons qui disparaissent par seconde est proportionnel à DN (D étant le coefficient de diffusion et N le nombre d'électrons par centimètre cube), donc à N/p. Le nombre d'électrons apparaissant par seconde sera proportionnel au produit des chocs électroniques par la probabilité d'ionisation, c'est-à-dire $N\sqrt{W}/l(W - A)$ ou $Np\sqrt{E/p}(E/p - A)$ car l'énergie moyenne W des électrons est proportionnelle à E/p. A représente l'énergie d'ionisation. La condition d'amorçage de la décharge induite sera donc de la forme $Np\sqrt{E_i/p}(E_i/p - A) = BN/p$, c'est-à-dire $\sqrt{E_i}(E_i - Ap) = B/\sqrt{p}$, A et B étant deux constantes.

Cette relation représente la variation du champ avec la pression ; elle indique un minimum, indépendant de la fréquence car celle-ci n'intervient pas dans mon raisonnement.

Le tableau donne les valeurs de E_i, résultant de nos mesures, de l et d pour l'amorçage de la décharge induite dans le xénon :

	A'.	A.	B.	C.	D.
E_i (V/cm)...........	1,2	1,6	1,7	1,1	3
l (cm).............	2,1	0,64	0,25	0,04	0,005
d (cm)............	0,8	0,7	0,45	0,15	0,1

L'augmentation brusque du champ aux basses pressions peut être expliquée par la théorie de Gill et Donaldson, comme les variations brusques observées dans l'hydrogène.

(4) *Thèse*, 1947, Paris (*Ann. de Phys.*).

(5) M. Bayet, *Thèse*, 1951, Paris (*Revue scientifique*).

OPTIQUE. — *Détermination expérimentale des facteurs de réflexion et de transmission de lames minces de fluorure de calcium.* Note de M. **Paul Bousquet**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. *Introduction.* — Considérons une lame mince transparente d'indice n_1 et d'indice d_1, déposée sur une surface de verre ou de quartz d'indice n_2 et plongée dans l'air. Les calculs d'interférences classiques nous apprennent que, lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente varie, le facteur de réflexion, sous incidence normale, d'une telle lame, subit des variations d'allure sinusoïdale.

Lorsque l'indice n_1 de la lame est inférieur à celui du support, ce qui est le cas du fluorure de calcium déposé sur verre, nous devons avoir des minima du facteur de réflexion pour les longueurs d'onde telles que

$$\delta = 2n_1 d_1 = (2k+1)\frac{\lambda}{2}$$

et des maxima pour les longueurs d'onde telles que

$$\delta = k\lambda.$$

La valeur des minima est donnée par

$$R_m = \left[\frac{n_1^2 - n_2 n_0}{n_1^2 + n_2 n_0}\right]^2$$

et la valeur des maxima par

$$R_M = \left[\frac{n_2 - n_0}{n_2 + n_0}\right]^2.$$

Ici, on a $n_0 = 1$ (air).

Donc les maxima doivent être égaux au facteur de réflexion du support nu.

Enfin, la lame étant supposée transparente, le facteur de transmission est toujours égal à $1 - R$.

Sur ces résultats est basée une des méthodes classiques permettant la détermination de l'épaisseur et de l'indice d'une lame mince transparente.

2° *Résultats expérimentaux.* — Les lames étudiées sont déposées sur verre ou sur quartz par vaporisation thermique dans un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure.

Les facteurs de réflexion à mesurer étant toujours inférieurs au facteur de réflexion du verre nu, la seule méthode permettant des mesures précises consiste à comparer le flux lumineux réfléchi sur la lame au flux réfléchi sur le support nu. De même le flux transmis par la lame est comparé au flux transmis par le support nu.

Le flux monochromatique incident est fourni par une lampe à filament de tungstène suivie d'un monochromateur double à optique de quartz, ce qui permet de faire des mesures dans le visible et le début de l'ultraviolet.

Le récepteur est une cellule photoélectrique à multiplicateurs d'électrons; le montage est celui de Lenouvel (¹).

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus ne s'accordent pas avec les prévisions théoriques rappelées ci-dessus.

Les maxima du facteur de réflexion des lames étudiées sont toujours nettement inférieurs au facteur de réflexion du support nu. Nous avons opéré avec des lames d'épaisseurs optiques diverses, entre 1000 et 20 000 Å environ. Si R_0 désigne le facteur de réflexion du support nu, nous avons toujours des maxima du facteur de réflexion R_M de la lame compris environ entre 0,8 et 0,5 R_0.

La valeur R_M de ces maxima varie dans le même sens que la longueur d'onde. Lorsqu'une lame est suffisamment épaisse pour donner plusieurs maxima de R dans l'intervalle spectral étudié, la valeur de ces maxima décroît régulièrement, de 0,8 R_0 environ pour l'extrémité rouge du spectre visible, à 0,5 R_0 environ pour le violet.

De même, lorsque la lame étudiée a une épaisseur optique assez faible pour qu'un seul maximum soit mesurable, la valeur de ce maximum est plus ou moins grande suivant la plus ou moins grande valeur de la longueur d'onde pour laquelle il se produit.

Le tableau de nombres ci-dessous, relatif à une lame dont l'épaisseur optique est environ 6 600 Å dans le vert, illustre les résultats précédents.

λ (Å).	R R_0.	λ (Å).	R R_0.	λ (Å).	R R_0.	λ (Å).	R R_0.
6580....	0,724	5570....	0,154	4840....	0,327	4340....	0,572
6470....	0,727	5460....	0,107	4770....	0,391	4295....	0,543
6360....	0,716	5360....	0,076	4705....	0,449	4250....	0,505
6260....	0,668	5275....	0,067	4650....	0,497	4170....	0,418
6150....	0,566	5190....	0,080	4595....	0,548	4095....	0,317
6040....	0,473	5100....	0,108	4540....	0,574	4020....	0,233
5925....	0,389	5025....	0,152	4485....	0,591	3987....	0,187
5800....	0,304	4960....	0,207	4435....	0,594		
5680....	0,222	4900....	0,268	4385....	0,586		

Sur les mêmes lames, nous avons également mesuré le facteur de transmission T. Aux erreurs de mesures près, qui ne dépassent pas quelques millièmes, le facteur de transmission est exactement complémentaire du facteur de réflexion. Il n'y a donc aucune absorption appréciable de la lumière dans nos lames.

Par suite, il apparaît que l'effet « antireflet » de ces lames est plus régulier en fonction de la longueur d'onde que ne le laissent prévoir les formules. Si le minimum du facteur de réflexion R_m est égal à 4/1000ᵉ par exemple, le facteur de transmission devrait théoriquement varier, en fonction de la longueur d'onde entre 99,6 et 96 %. En réalité, pour nos lames, il ne descend jamais au-dessous de 97 ou 98 %, suivant l'épaisseur.

(¹) *Thèse*, Paris, 1953.

Signalons pour terminer que, par le même procédé nous avons étudié des lames de S Zn et que nos résultats sont exactement les mêmes que ceux donnés par Hammer ([2]) pour ce corps.

Une prochaine publication traitera des interprétations que peuvent appeler les résultats expérimentaux signalés ci-dessus.

SPECTROSCOPIE. — *Effet Stark du niveau 6^3P_1 de l'atome de mercure.* Note de MM. **Jacques-E. Blamont** et **Jean Brossel**, présentée par M. Jean Cabannes.

La courbe de résonance magnétique de l'état optiquement excité 6^3P_1 de l'atome de mercure, étudiée précédemment par l'un des auteurs, a été dédoublée en superposant au champ magnétique produisant l'effet Zeeman un champ électrique parallèle dont on mesure ainsi l'effet Stark.

L'effet Stark de la raie de résonance 2537 Å de l'atome de mercure a été étudié dans le passé par les méthodes classiques de la spectroscopie optique ([1]). La petitesse de l'effet n'a jamais permis la résolution des composantes de la raie, et tout au plus, un ordre de grandeur de l'effet était-il connu ([2]). Nous avons appliqué à cette étude les méthodes de la résonance magnétique dans leur version applicable à l'étude des états excités ([3]). Nous décrivons ci-dessous l'expérience relative aux isotopes pairs du mercure :

De la vapeur de mercure (vapeur saturante à 0° C) est placée dans un champ magnétique H_0 et est illuminée avec la raie de résonance 2537 Å polarisée avec son vecteur électrique parallèle à H_0. Dans ces conditions, seule la composante π du triplet Zeeman de la raie est absorbée, c'est-à-dire, que seul le niveau médian supérieur $m = 0$ est excité. Lorsque les atomes retombent à l'état fondamental, ils ne peuvent donc réémettre que la composante π. Si, au contraire un champ de radiofréquence induit des transitions aux niveaux $m = \pm 1$ des composantes σ apparaissent à la réémission avec une intensité I_σ. Le changement du taux de polarisation de la lumière réémise est ainsi utilisable pour détecter la résonance magnétique dans le niveau excité. Dans l'effet Zeeman, les transitions ($m = 0 \rightarrow m = +1$) et ($m = 0 \rightarrow m = -1$) ont même fréquence. Elles sont provoquées simultanément par le champ de radiofréquence.

La courbe I de la figure 2 représente la courbe de résonance correspondant

---

([2]) *Z. Techn. Phys.*, 24, 1943, p. 169.

([1]) F. Paschen et W. Gerlach, *Phys. Z.*, 15, 1914, p. 489.

([2]) P. Brazdziunas, *Ann. Physik*, 6, 1930, p. 739; W. Hanle, *Z. Physik*, 35, 1926, p. 346.

([3]) J. Brossel et F. Bitter, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 308; J. Brossel, Thèse, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622.

à l'effet Zeeman du niveau $6\,^3P_1$ du mercure dans un champ de 63 gauss : la fréquence ($m=0 \rightarrow m=\pm 1$) étant de 138,6 mc/s. En ordonnée I_σ, en abscisse le champ magnétique H_0.

Si l'on superpose au champ H_0 un champ électrique E_0 (parallèle à H_0), l'effet Stark se superpose à l'effet Zeeman, c'est-à-dire que les niveaux $m=+1$ et $m=-1$ se déplacent *dans le même sens* de la même quantité, le déplacement du niveau $m=0$ ayant une valeur différente. La chose est représentée sur la figure 1, où les courbes en traits pleins représentent les niveaux Zeeman issus du niveau $6\,^3P_1$, et les courbes en pointillés représentent l'effet Zeeman du même

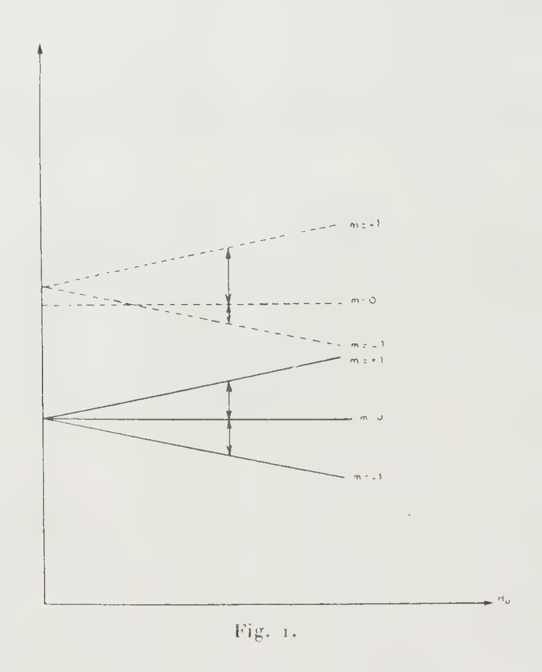


Fig. 1.

niveau placé dans un champ électrique. Il est clair que maintenant les fréquences des transitions ($m=0 \rightarrow m=+1$) et ($m=0 \rightarrow m=-1$) sont différentes et que leur distance représente la séparation des niveaux Stark dans le champ E_0.

La courbe II de la figure 2 représente l'effet de dédoublement obtenu dans un champ de 50 000 V/cm. On voit que les raies sont résolues, la séparation des composantes est de l'ordre de la largeur de la courbe I, qui est elle-même très voisine de la largeur *naturelle* du niveau $6\,^3P_1$ ([3]). On trouve en fait des séparations de l'ordre de 3,5 mc/s pour des champs de 60 000 V/cm. Ceci est extrêmement faible, de l'ordre de 20 fois plus faible que les estimations déduites des mesures optiques très indirectes ([2]).

Les mesures précédentes montrent enfin que les expériences de F. Suppe ([4])

([4]) *Z. Physik*, **113**, 1939, p. 14.

mettent effectivement en évidence la cohérence des vibrations issues des niveaux Stark $m = +1$ et $m = -1$ en champ magnétique nul, les valeurs du

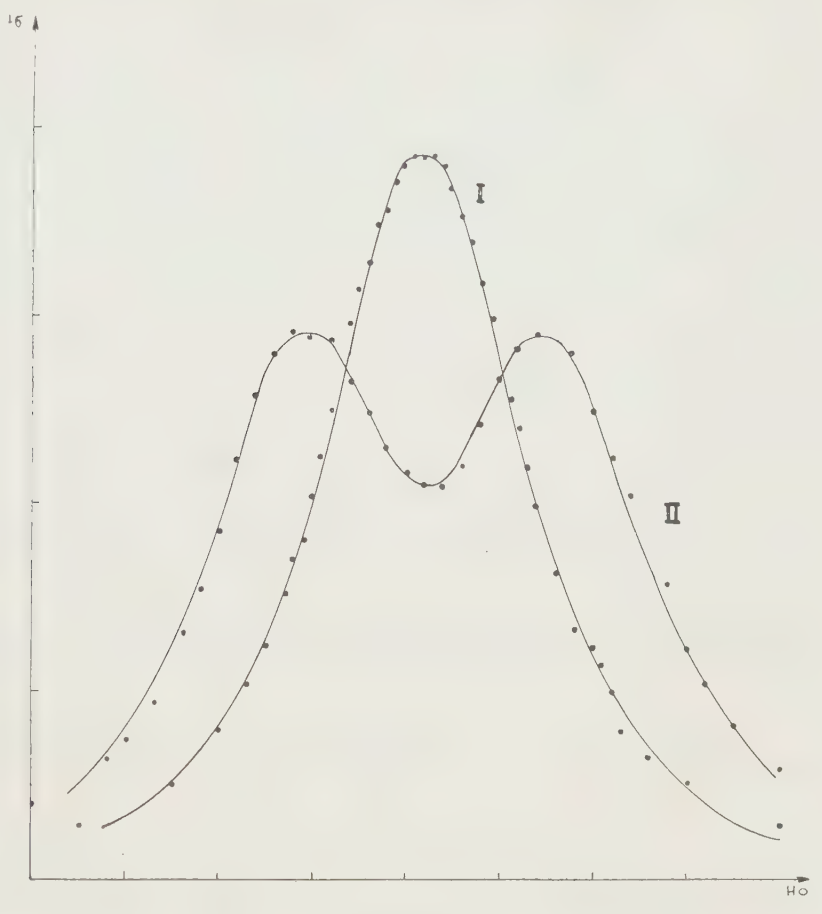


Fig. 2. — Champ électrique : 50000 V/cm.

champ E_0 auquel il opérait étant très suffisantes pour assurer la séparation des niveaux $m = 0$ et $m = \pm 1$.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'émission des molécules* Cu_2, Ag_2 *et* Au_2. Note de M. **Jean Ruamps**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude des spectres d'émission des vapeurs de cuivre, d'argent et d'or a mis en évidence des systèmes de bandes nouveaux. L'effet isotopique vibrationnel a permis d'attribuer avec certitude les spectres obtenus avec le cuivre et l'argent aux molécules Cu_2 et Ag_2.

Des bandes non encore signalées ont été observées dans la lumière émise par un four, genre four de King, formé d'un tube de carbone contenant un globule de cuivre en son milieu. Le tube était porté dans l'air à une température de

l'ordre de 2500° par un courant électrique. L'argent et l'or ont donné également dans des conditions semblables des spectres inconnus jusqu'ici.

Les premières mesures faites avec une faible dispersion ont rapidement permis l'analyse de la structure de vibration des divers systèmes observés à l'exception de l'un des systèmes de l'argent. Nous avons trouvé pour l'or comme pour le cuivre que les bandes se groupaient en deux systèmes A et B qui ont certainement leur niveau inférieur commun. La fréquence de vibration du niveau inférieur est en effet la même pour les deux systèmes à la précision des mesures. La faiblesse de l'excitation thermique nous fait évidemment considérer ce niveau inférieur commun comme l'état normal de la molécule.

Nous pouvons résumer les résultats obtenus jusqu'ici de la façon suivante :

Cuivre. — Système A : 20 bandes analysées entre 4850 et 5300 Å.

Système B : 15 bandes analysées entre 4450 et 4860 Å.

Argent. — Système A (?) : ensemble de bandes difficile à interpréter s'étendant de 4900 à 5050 Å.

Système B : 30 bandes analysées entre 4100 et 4600 Å.

Or. — Système A : 38 bandes analysées entre 4900 et 5500 Å.

Système B : 27 bandes analysées entre 3850 Å (limite du spectrographe utilisé) et 4060 Å.

Constantes provisoires (la précision doit varier de 2 cm^{-1} vers 4000 Å à 6 cm^{-1} vers 5500 Å).

		ν_{00} (cm^{-1}).	ω'_0 (cm^{-1}).	ω''_0 (cm^{-1}).
Cuivre.	Système A	20402	193	263
	» B	21750	240	264
Argent.	» B	22984	153	190
Or.	» A	19650	145	188
	» B	25690	177	189

Les cinq systèmes analysés ont leurs bandes dégradées vers le rouge.

Les conditions expérimentales font penser à MN, MO, MC ou M_2 (M étant Cu, Ag ou Au) comme émetteur possible. L'étude des bandes du cuivre et de l'argent a donc été reprise avec une plus grande dispersion en vue de mettre en évidence l'effet isotopique vibrationnel. Cet effet a été observé dans les deux systèmes du cuivre et dans le système analysé de l'argent et il a permis d'attribuer sans hésitation les bandes observées respectivement à Cu_2 et Ag_2. En effet l'hypothèse de molécules M_2 fait prévoir une décomposition de chaque bande en trois bandes d'intensités respectives 49, 42 et 9 dans le cas du cuivre, 27, 50 et 23 dans le cas de l'argent, tandis que les autres hypothèses font prévoir un simple dédoublement. Or, on observe la décomposition en trois avec l'argent et avec le cuivre, bien qu'avec ce dernier la composante due à $^{65}Cu_2$, peu intense, soit souvent invisible. D'autre part, le calcul permet de prévoir les intervalles entre les têtes des bandes des diverses molécules isoto-

piques. Ces intervalles calculés sont égaux aux intervalles observés avec une précision meilleure que 0,05 Å (0,01 mm sur le cliché). La vérification la meilleure se fait évidemment sur les bandes les plus éloignées de l'origine du système. Avec le système A du cuivre, le plus favorable, on atteint ainsi une précision relative de 2 % sur les intervalles les plus grands.

En ce qui concerne l'or, en l'absence d'isotopes l'attribution des bandes à la molécule Au_2 ne peut se faire qu'en se fiant à l'analogie des trois métaux cuivre, argent et or, et à l'identité des conditions expérimentales.

Jusqu'ici aucune bande n'avait été attribuée ni à Ag_2, ni à Au_2. Par contre N. L. Singh ([1]) avait attribué à Cu_2 deux systèmes de bandes observées par lui dans des flammes contenant les divers halogénures de cuivre. Les bandes qu'il signale et que nous avons pu aussi observer par son procédé, n'ont pu être obtenue dans le four. D'ailleurs, si l'analyse de Singh et la nôtre sont correctes, il est pratiquement certain qu'il s'agit de deux molécules émettrices différentes. En effet, la fréquence de vibration du niveau inférieur des deux systèmes étudiés par Singh est 150 cm^{-1} alors que nous trouvons 264 cm^{-1} pour nos deux systèmes. Singh n'ayant pu attribuer le spectre observé par lui à la molécule Cu_2 que par élimination en se basant sur des probabilités (évaluation *a priori* de l'ordre de grandeur des fréquences de vibration des diverses molécules possibles, etc.), on peut considérer que son attribution est probablement erronée.

Nous comptons poursuivre l'étude de ces systèmes de bandes et étendre l'intervalle spectral exploré jusqu'ici (3 850 à 6 600 Å).

SPECTROSCOPIE. — *Étude expérimentale de la perturbation de la raie* 2 537 Å *du mercure par l'hydrogène et l'hélium comprimés jusqu'à* 1450 kg/cm². Note de M. **Jean Robin**, présentée par M. Eugène Darmois.

On a étudié en absorption la perturbation de la raie 2 537 Å du mercure par l'hydrogène et l'hélium comprimés jusqu'à 1450 kg/cm². Avec He la raie se déplace vers les grandes fréquences. Il apparaît une bande satellite vers 2 520 Å. Avec H_2 il a été mis en évidence une inversion du sens de déplacement. Dans les deux cas, la raie demeure à peu près symétrique, malgré un fort élargissement.

Nous avons poursuivi jusqu'à 1450 kg/cm² les études antérieures faites avec l'hydrogène jusqu'à 50 kg/cm² ([1]) et commencées par nous à des pressions un peu plus élevées ([2]), et nous avons effectué les mêmes études dans le cas de l'hélium comprimé sur la vapeur de mercure. Une goutte de mercure purifié par distillation est déposée dans une bombe de mesure dont les fenêtres sont

([1]) *Proc. Ind. Acad. Sc.* Sect., A, 25, 1947, p. 1.

([1]) C. Fuchtbauer, G. Joos et O. Dinkelacker, *Ann. Phys.*, 71, 1923, p. 204.

([2]) J. Robin et S. Robin, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 928.

en quartz. Le gaz perturbateur est comprimé par réchauffements successifs de deux réservoirs en acier préalablement refroidis dans l'azote liquide et remplis d'hydrogène ou d'hélium à une pression d'environ 120 kg/cm². L'épaisseur de l'absorbant est de 45 mm. Pour avoir une absorption convenable nous avons dû, selon la pression, faire varier la température de la bombe de mesure de 70 à 115° C pour l'hydrogène, et de 70 à 150° C pour l'hélium. (Nous avons admis que l'effet de température était négligeable dans ces intervalles.) Avec l'hélium il apparaît une bande satellite, du côté des courtes longueurs d'onde par rapport à la raie étudiée, du même genre que celle mise en évidence avec l'argon et l'azote (²). La figure 1 montre que cette bande satellite B, qui apparaît dès 250 kg/cm², rend impossible aux pressions élevées le pointé du maximum ou le tracé du profil de la raie étudiée. Lorsque la pression s'élève,

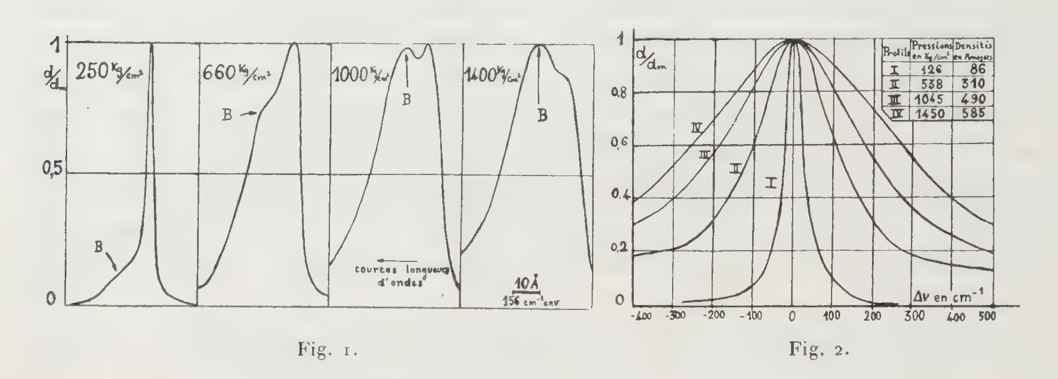


Fig. 1. Fig. 2.

l'importance de cette bande satellite croît rapidement par rapport à la raie de résonance du mercure. Le maximum de cette bande, difficile à pointer, se situe vers 2 522 ∓ 1 Å à 600 kg/cm², se déplace vers les grandes fréquences quand la pression croît, et atteint 2 516 ± 1,5 Å à 1400 kg/cm². Avec l'hydrogène, jusqu'à 1450 kg/cm², il n'apparaît pas de bande satellite. La figure 2 donne quelques profils de la raie du mercure sous diverses pressions d'hydrogène, et montre, outre un élargissement considérable, que la raie demeure sensiblement symétrique. Sur la figure 3 nous avons porté la demi-largeur [$\Delta\nu(1/2)$] de la raie étudiée en fonction de la densité relative ρ du gaz perturbateur.

[Les densités en Amagats ont été calculées d'après les isobares de Wiebe (³) pour l'hélium et les isothermes de Michels (⁴) pour l'hydrogène.] Avec l'hélium la présence de la bande B a limité les mesures vers 200 Amagats, mais jusqu'à cette densité $\Delta\nu(1/2)$ est du même ordre de grandeur qu'avec l'hydrogène. Avec ce dernier $\Delta\nu(1/2)$ varie linéairement en fonction de ρ jusque vers 400 Amagats, puis croît un peu plus vite. La figure 4 représente le déplacement du maximum

(³) R. Wiebe, Gaddy et Hens, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1721.

(⁴) A. Michels et M. Goudeket, *Physica*, 8, 1941, p. 347.

en fonction de ρ. Avec l'hélium les pointés sont très imprécis au delà de 200 Amagats, à cause de la bande B; néanmoins nous pouvons constater un déplacement vers les grandes fréquences sensiblement linéaires en fonction de ρ.

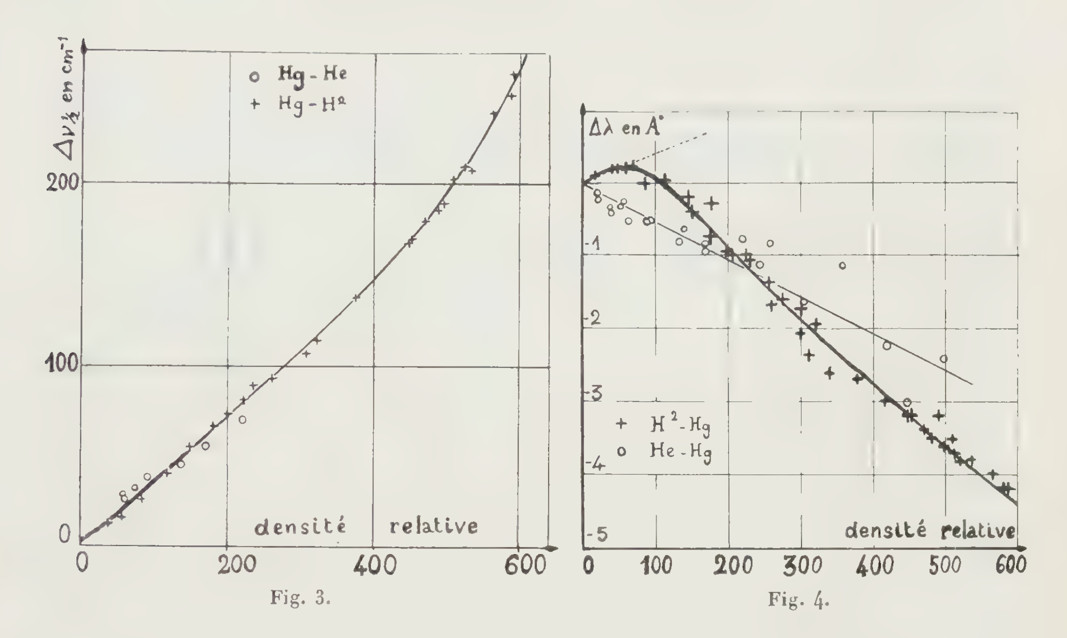


Fig. 3. Fig. 4.

Par contre, avec l'hydrogène, le déplacement a lieu d'abord vers les grandes longueurs d'onde ([5]) puis on note un retour vers les courtes longueurs d'onde [ce cas est ainsi à rapprocher des comportements de la raie 7 800 Å du rubidium perturbée par l'argon ou l'azote et des bandes satellites du rubidium ([6]) et du mercure ([2])].

Si l'on compare le déplacement du maximum, surtout dans le cas de l'hydrogène où aucune bande satellite ne trouble les mesures, avec celui prévu par la théorie des chocs, on constate qu'au delà de 50 Amagats on ne peut plus représenter les déplacements par une droite comme le faisait Fuchtbauer. La théorie statistique de Margenau ([7]) donnerait, au delà de quelques dizaines d'Amagats, un déplacement vers le rouge, quadratique en fonction de ρ; or nous constatons le contraire. L'inversion du sens de déplacement pourrait être dû à l'action prédominante des forces répulsives, mais une discussion quantitative sur la base d'une théorie tenant compte de ces forces ([8]) sera donnée dans une publication ultérieure.

([5]) Les pointillés représentent le prolongement de la droite obtenue par les auteurs antérieurs au cours de mesures limitées à 42 Amagats.

([6]) J. Robin et S. Robin, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1019.

([7]) H. Margenau et W. Watson, *Rev. Mod. Phys.*, 8, 1936, p. 22.

([8]) R. Bergeon, S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 360.

RAYONS X. — *Contribution à l'étude de l'absorption des rayons X, par des cristaux plans de quartz, au voisinage de l'angle de Bragg.* Note de M. **Gilbert Barrère**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'expérience montre qu'il existe une relation entre l'aspect des lignes dues à la transmission du rayonnement X pour lequel l'incidence sur les plans réticulaires considérés à lieu sous l'angle de Bragg et la perfection cristalline.

Des diagrammes de lames planes de quartz, d'une épaisseur moyenne de 23.10^{-2} mm ont été effectués en faisceau X divergent dû à la fluorescence du cuivre, émanant d'une source quasi ponctuelle selon une technique dérivée de celle de K. Lonsdale, à l'aide d'un dispositif à peu près semblable à celui déjà utilisé par G. Bormann ([1]). Les cristaux sont placés dans le faisceau, parallèles à des films, sur lesquels ils se projettent.

L'étude a porté sur les lignes dues aux plans réticulaires $10\bar{1}1$ parallèles aux faces naturelles de la pyramide. Des lames ([2]) seulement doucies au tour à pédales avec des émeris fins 302,5, puis 303,5 de l'American Optical Society ont donné des lignes claires appelées par G. Bormann lignes « d'extinction » dues à la transmission du rayonnement pour lequel l'incidence, sur les plans réticulaires considérés, à lieu sous l'angle de Bragg, et des lignes sombres, dues à la réflexion sélective correspondante.

D'autres lames, d'abord doucies, puis polies sur poix et oxyde de cérium jusqu'à la transparence, ont donné des lignes « d'extinction » claires, mais bordées d'un trait sombre vers les faibles longueurs d'onde et des lignes de réflexion moins apparentes que celles obtenues avec les premières lames. Traitées plusieurs fois par l'acide fluorhydrique qui enlevait chaque fois une épaisseur moyenne de $0,6\,\mu$, ces lames ont présenté une évolution dans leurs lignes « d'extinction »; le trait sombre gagnait de plus en plus sur la partie claire. J'ai cessé les traitements, pour chaque lame, dès que l'évolution s'est montrée terminée. Certaines, donnaient alors des lignes « d'extinction » à peu près complètement sombres, donc correspondant à un maximum d'intensité, après deux ou trois traitements de 6 mn par l'acide fluorhydrique. Les lignes dues à la réflexion étaient beaucoup moins apparentes que dans le cas précédent et même parfois non observables.

A quoi doit-on attribuer le changement d'aspect des lignes « d'extinction »?

— les traitements successifs par l'acide fluorhydrique ont diminué l'épaisseur des lames, mais cette diminution est relativement faible; les cristaux qui ont donné par transmission les lignes sombres les plus homogènes avaient nota-

---

([1]) *Phys. Z.*, 42, 1941, p. 157.

([2]) Préparées par Mme Devaux-Morin.

blement varié à ce point de vue dès le premier traitement, le deuxième n'ayant pas apporté de changement important, la diminution ayant été de 0,6 μ, soit environ 1/380 de l'épaisseur totale.

D'autre part la variation initiale d'épaisseur d'une région à une autre dépassait le 10^{-2} mm et je ne puis attribuer le changement à la variation d'épaisseur due au traitement qui n'expliquerait d'ailleurs pas la différence entre les lignes claires données par un cristal seulement douci et les lignes claires déjà bordées d'un trait sombre obtenues avec des cristaux polis jusqu'à la transparence qui avaient sensiblement la même épaisseur.

— les lames seulement doucies sont obtenues par un meulage grossier qui doit abîmer les couches superficielles. Les autres lames ont ensuite été polies sur poix et oxyde de cérium, travail beaucoup plus délicat qui a pu enlever une partie des couches superficielles altérées par le meulage grossier précédent et laisser le cristal, à ce second stade, avec des couches superficielles perturbées à la fois moins épaisses et peut-être moins altérées que celles du cristal seulement douci. Enfin les traitements successifs par l'acide fluorhydrique suppriment ces couches superficielles altérées qui sont minces parce que le quartz est un cristal dur.

Suivant cette hypothèse, l'assombrissement des lignes « d'extinction » paraîtrait donc lié à une amélioration du cristal ou plutôt, à la diminution ou à la suppression progressive des couches superficielles altérées. Nous allons montrer que ceci est compatible avec les résultats concernant les intensités des raies de réflexion.

Des travaux de R. C. Evans, P. B. Hirsch, J. N. Kellar et P. Gay ([3]), sur la calcite, il résulte que le rapport I/I_0 de l'intensité réfléchie par des plans parallèles à la surface à l'intensité incidente ou la réflexion intégrée qui lui est proportionnelle lorsque la divergence du faisceau incident est supérieure à l'intervalle angulaire dans lequel le cristal peut réfléchir, croît dans l'ordre suivant pour le rayonnement $K\alpha$ du cuivre : cristal meulé avec du carborundum 220; cristal traité par l'acide; cristal poli; cristal ayant été frotté avec le bois de l'extrémité d'un crayon.

Des travaux de Y. Sakisaka ([4]) sur le quartz, il résulte que d'une façon générale l'intensité de réflexion, pour des plans parallèles ou perpendiculaires aux faces, pour le rayonnement $K\alpha$ du molybdène, croît dans l'ordre suivant : cristal traité par l'acide fluorhydrique; cristal meulé avec un émeri en poudre très fin (état voisin de ce que j'appelle cristal douci); cristal meulé avec du carborundum en poudre 180, 120, 90, 60, 30. Ces faits d'expérience conduisent Y. Sakisaka à conclure que l'intensité de réflexion croît avec la grosseur des grains de l'abrasif

---

([3]) *Acta Crystal.*, 1, 1948, p. 124; 5, 1952, p. 7.

([4]) *Jap. Jour. Phys.*, IV, 4, 1928, p. 172.

utilisé. J'ai observé que pour le quartz l'intensité des raies de réflexion pour le rayonnement Kα du cuivre croît dans l'ordre suivant : cristal traité par l'acide fluorhydrique; cristal poli sur poix et oxyde de cérium; cristal douci (traité avec émeri fin).

Les résultats obtenus pour la calcite par les auteurs ci-dessus cités et pour le quartz par Y. Sakisaka et moi-même ne diffèrent que par la valeur relative du rapport I/I_0 pour le cristal meulé. Le quartz étant beaucoup plus dur que la calcite, le maximum de l'intensité de réflexion qui pour la calcite se produit pour le cristal poli, puis frotté avec le bois d'un crayon, ne se produit, pour le quartz, qu'après meulage. Un quartz ayant subi un traitement encore plus grossier, se situant à l'extérieur des limites des expériences de Y. Sakisaka, pourrait probablement présenter, par formation d'une pellicule superficielle absorbante, une diminution de la valeur du rapport I/I_0 qui pourrait devenir inférieure à celle qu'il aurait pour le cristal traité par l'acide, comme cela se produit, par meulage, pour la calcite.

En conclusion, l'expérience ayant montré que l'assombrissement des lignes « d'extinction » croît lorsque l'intensité de réflexion décroît, cet assombrissement paraît être lié à une amélioration de la perfection cristalline.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la structure fine α de l'ionium.* Note de MM. **Salomon Rosenblum**, **Manuel Valadares**, Mme **Jeannine Blandin-Vial** et M. **René Bernas**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous avons pu reprendre l'étude du spectre α de l'Io (1) à l'aide de sources de cet élément isotopiquement pur (2). Les groupes α_0 et α_1 sont maintenant nettement séparés et on observe également quelques groupes de faible intensité (voir *fig.* 1 et tableau).

	α_0.	α_1.	α_2.	α_3.	α_4.	α_5.	α_6.	α_7.
ΔE corrigé..	0	67	142	215	250	328	399	485
Intensité....	76,3	23,4	0,07	0,2	0,07	0,08	0,07	0,06

Le dépôt obtenu dans le séparateur d'isotopes sous pression très basse est presque invisible. C'est à la plus grande uniformité de ce dépôt, comparée à l'ancienne source obtenue par électrolyse, que nous attribuons en premier lieu l'amélioration du spectre obtenu.

Plusieurs publications (3) ont paru depuis notre premier travail sur l'émis-

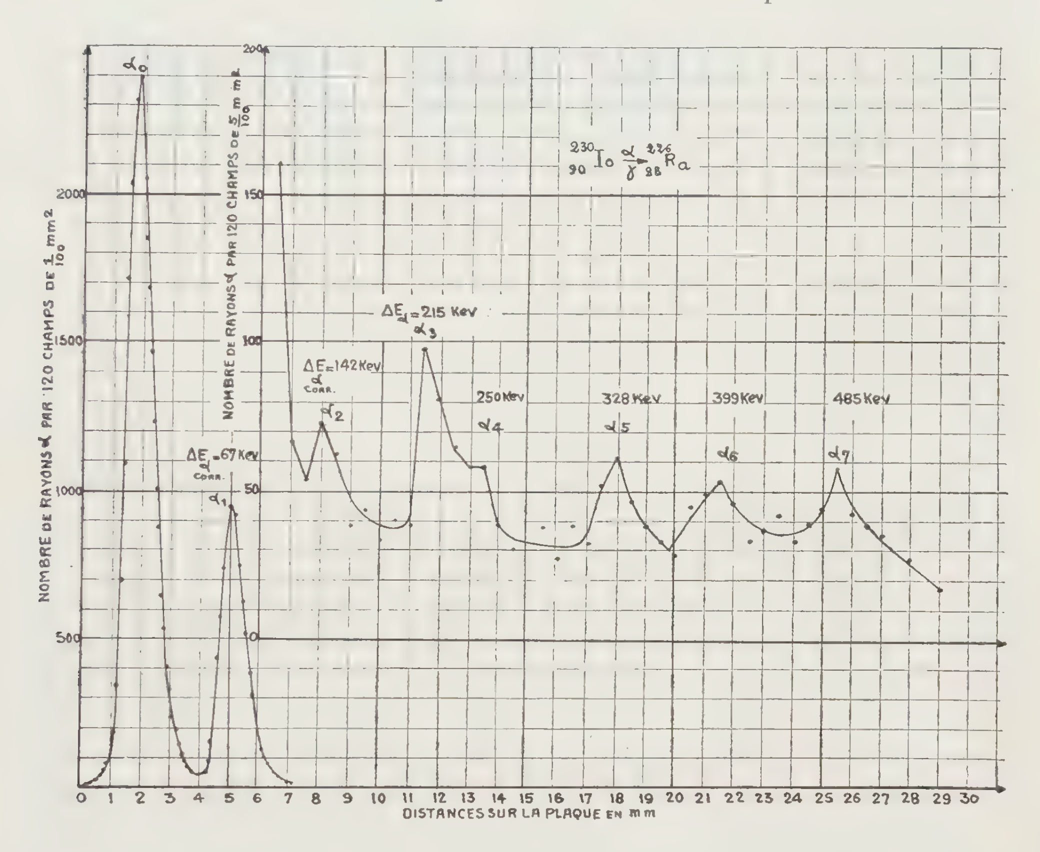
(1) S. Rosenblum, M. Valadares et Mlle J. Vial, *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1088.

(2) R. Bernas, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 34.

(3) I. Curie, *J. Phys. Rad.*, **10**, 1949, p. 381; S. Rosenblum et M. Valadares, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 501; C. J. D. Jarvis et M. A. S. Ross, *Proc. Phys. Soc. Edinburgh*, **64**, 1951, p. 535; F. Rasetti et E. C. Booth, *Phys. Rev.*, **91**, 1953, p. 315; G. Bouissières,

sion α et γ de l'Io, contribuant à une meilleure connaissance des états excités du noyau $^{226}Ra^{*}$.

L'ensemble des données expérimentales confirme l'existence des niveaux α_1, α_3 et α_4. On peut donc considérer comme bien établie l'existence de ces niveaux; les intensités relatives données par les différents auteurs pour ces niveaux sont



en assez bon accord également. Les autres groupes que nous signalons pour la première fois résultent de l'examen au microscope de plusieurs clichés obtenus avec des sources différentes. Malgré le temps d'exposition très prolongé (50 jours pour les poses les plus longues), l'intensité mesurée est encore très faible et nous donnons nos résultats sous réserve, d'autant plus que les intensités des nouveaux groupes observés ne décroissent pas d'une façon régulière avec l'énergie, comme c'était toujours le cas pour les émetteurs α pairs-pairs.

Tandis que les niveaux correspondant à α_1 et α_3 s'expliquent en admettant que nous sommes en présence de niveaux de rotation à γ pair ([4]), le niveau α_4

P. Falk-Vairant, M. Riou, J. Teillac et C. Victor, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1874; G. Valladas et R. Bernas, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2230; G. M. Temmer et J. M. Wyckoff, *Phys. Rev.*, **92**, 1953, p. 913.

([4]) A. Bohr et B. Mottelson, *Dan. Mat. Fys. Medd.*, **27**, 1953, n° 6.

que nous venons de confirmer doit avoir une origine différente. Remarquons d'ailleurs que dans le RTh on signale un niveau de 214 keV, qui lui non plus ne peut être un niveau de rotation à γ pair. L'existence d'un niveau α_2 pourrait expliquer le nombre trop faible de coïncidences dans la cascade γ_{142} et γ_{68} signalé par Rasetti et Booth. Une partie du rayonnement γ proviendrait-elle du niveau α_2?

Remarquons que si le niveau α_2 était confirmé, on aurait un niveau intermédiaire correspondant à la différence entre deux niveaux de rotation. Il serait nécessaire de rechercher des niveaux analogues dans les autres émetteurs α pairs-pairs, avant d'admettre l'existence de α_2 comme établie dans le cas de I_0; il en est de même pour celle de α_5, α_6 et α_7.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les corrélations angulaires entre un rayonnement nucléaire et le rayonnement X en coïncidence.* Note (*) de Mme **Pierrette Benoist**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude théorique des corrélations angulaires entre le rayonnement X de réarrangement consécutif à la conversion interne et un rayonnement nucléaire en coïncidence montre qu'il n'y a pas de corrélation pour les raies X, K, L_I, L_{II}, M_I, M_{II}, ... Le rayonnement L_{III} peut donner lieu à une anisotropie, mais celle-ci est très faible.

Dans les expériences effectuées récemment au laboratoire Curie de l'Institut du Radium (1) on a étudié la corrélation angulaire entre les particules α de la raie α_1 de l'ionium et le rayonnement X de réarrangement associé dans sa presque totalité, à la conversion interne du rayonnement γ de 67,8 keV dans les sous-couches L_{II} et L_{III}. On n'a pu mettre en évidence aucune anisotropie.

Le principe de la corrélation angulaire α-rayonnement X est le suivant : l'état excité du noyau résultant d'une émission de la particule α dans une direction donnée est polarisé (sauf si cet état a un spin 0 ou 1/2 ou si la particule α a un moment orbital 0). Il s'ensuit que les probabilités a_m de conversion interne de l'énergie d'excitation de ce niveau dans les différents états d'une sous-couche électronique l_j de l'atome dépend en général de la valeur m de la projection de j. Les $2j+1$ états de la sous-couche l_j n'étant pas libres avec la même probabilité, l'émission de rayonnement X de réarrangement est donc en général anisotrope.

Toutefois les probabilités a_m ne dépendent pas du signe de m par suite des propriétés d'invariance des hamiltoniens d'interaction par rapport à une inversion des axes de coordonnées. Le rayonnement sera donc isotrope

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) P. Falk-Vairant, J. Teillac, G. Valladas et P. Benoist, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1409.

si $j=1/2$ et il n'y a pas de corrélation angulaire avec les rayonnements K, L_I, L_{II}, M_I, M_{II}, ...

Il est possible de montrer, sans effectuer un calcul complet, que le rayonnement L_{III} ne peut donner lieu qu'à une anisotropie très faible. Dans des atomes lourds comme le ^{226}Ra le réarrangement de l'atome consécutif à une lacune dans la souche-couche L_{III} est principalement du ([2]) aux transitions électroniques $M_V \rightarrow L_{III}$ et $N_V \rightarrow L_{III}$, c'est-à-dire à des transitions $d_{5/2} \rightarrow p_{3/2}$. Si a^2 et b^2 représentent les probabilités respectives de vacances dans les états $m=\pm(1/2)$ et $m=\pm(3/2)$ pour une particule α émise suivant Oz, $(a^2+b^2=1)$, la distribution angulaire du rayonnement, qui est de nature dipolaire, est donnée par

$$W(\theta) \sim \sum_{M=-1}^{+1} Z_{1M}(\theta\varphi) \left\{ a^2 C^2_{\frac{5}{2},1}\left(mM; \frac{3}{2}\,\frac{1}{2}\right) + b^2 C^2_{\frac{5}{2},1}\left(mM; \frac{3}{2}\,\frac{3}{2}\right) \right\}.$$

Les coefficients C sont les coefficients de Clebsh-Gordan. La fonction $Z_{LM}(\theta\varphi)$ définit la distribution angulaire d'un rayonnement multipolaire L, M. ([3]). On obtient

$$W(\theta) \sim 1,05\, a^2 + 0,95\, b^2 - 0,15\,(a^2 - b^2)\cos^2\theta$$

On vérifie que si $a^2 = b^2$ la distribution est isotrope.

$W(\theta)$ présente un maximum pour $\theta=\pi/2$ et un minimum pour $\theta=\pi$ si $a^2-b^2>0$; l'inverse si $a^2-b^2>0$.

L'anisotropie

$$\frac{W_{max}(\theta) - W_{min}(\theta)}{\int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} W(\theta)\sin\theta\, d\theta} = 0,15\,|a^2 - b^2|.$$

Dans les expériences citées ([1]), le rayonnement L observé se composait d'environ 50 % de rayonnement L_{II} isotrope et 50 % de rayonnement L_{III}. L'anisotropie est dans ce cas réduite à $0,075\,|a^2-b^2|$; elle est donc inférieure à la valeur 7,5 % qui correspond au cas peu probable où l'un des coefficients a^2 ou b^2 est nul. La précision des résultats expérimentaux permet d'affirmer que cette anisotropie est $< 4\,\%$ soit $|a^2-b^2| < 0,5$.

Les conclusions obtenues sont valables pour toute corrélation angulaire entre un rayonnement X et un rayonnement nucléaire en coïncidence : pour un rayonnement K il n'y a pas de corrélation, pour un rayonnement L l'anisotropie est très faible et difficile à déceler.

([2]) M. SIEGBAHN, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 2e éd., 1931.

([3]) J. M. BLATT et V. F. WEISSKOPF, *Theoretical Nuclear Physics*, 1952, p. 594.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration du* ${}^{204}_{81}$Tl. Note de Mlle **Tosiko Yuasa**, Mme **Jeanne Laberrigue-Frolow** et M. **Louis Feuvrais**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Étude du spectre β^- de ${}^{204}_{81}$Tl à l'aide d'un spectrographe à lentille magnétique épaisse, $E_{\beta-max}$: 765 ± 10 keV. Analyse de la droite de Fermi corrigée pour la transition ($\Delta J = 2$, oui) et pour l'effet d'écran. L'absence de γ et d'électrons de conversion interne ne permet pas de conclure à la complexité du spectre.
Étude des raies Auger relatives à la capture K [(capt. K/β^-) $\sim$ 4 %].

L'étude du spectre β^- de ${}^{204}_{81}$Tl est intéressante : ce noyau a un nombre de protons et de neutrons voisin des nombres magiques 82 et 126 et un spin ≥ 2 alors que le noyau ${}^{204}_{82}$Pb, produit par sa désintégration β^- a un spin = 0 dans son état fondamental.

Les études précédentes (1) à (4) donnent $E_{\beta max} \simeq$ 760 à 780 keV et signalent une déviation de la droite de Fermi. En dehors d'une raie de 70 keV (1), (3), (4), identifiée comme étant celle des rayons X de Hg dus à la capture K du ${}^{204}_{81}$Tl [K/$\beta^- \simeq$ 2 à 3 % pour (4) et 1,5 % pour (3)], aucun γ n'ayant été observé, il semble peu probable que le spectre β^- soit complexe (5).

Le premier niveau excité de ${}^{204}_{82}$Pb, situé à 374 keV au-dessus du niveau fondamental a été observé dans la désintégration du ${}^{204}_{83}$Bi (6); une transition β^- du ${}^{204}_{81}$Tl à ce niveau est énergétiquement possible (*fig.* 1), c'est pourquoi il nous a paru intéressant de reprendre en améliorant les conditions expérimentales, l'étude de la forme du spectre β^- de ${}^{204}_{81}$Tl et d'observer les raies Auger dues à la capture K.

Nous avons effectué cette étude à l'aide d'un spectrographe à lentille magnétique épaisse (7); le pouvoir de résolution utilisé était de 3 % ; le compteur cloche (remplissage : 1,1 cm Hg de C_2H_5OH ; 1,5 cm Hg de A) avait une fenêtre 20 mm de diamètre fermée par une feuille mince de Formvar de 30 μg/cm^2 (cut off à 2,5 keV) supportée par une feuille de Formvar plus épaisse (70 μg/cm^2) percée de trous de 2 mm, la surface des trous étant $\sim$ 25 % de la surface totale.

Les sources utilisées, préparées par sublimation à l'air de $TlCl_3$, venant de Oak Ridge, avaient des épaisseurs d'environ 160, 100 et 10 μg/cm^2 et une activité spécifique de 270 μc/mg.

(1) Hollander, Perlman et Seaborg, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 2, 1953, p. 469.
(2) W. W. Havens, *Columbia Univ. Progres.*, Report 30 juin 1951.
(3) E. der Mateosian, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1187.
(4) L. Lidofsky, P. Macklin et C. S. Wu, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 204 et 391.
(5) L. Meyer-Schützmeister et D. H. Vincent, *Z. Pkysik*, 134, 1952, p. 9.
(6) M. Goldhaber et R. D. Hill, *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952, p. 179.
(7) P. Hubert, *Thèse, Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 662.

La forme du spectre β^- observé est reproduite sur la figure 2 *a* : le spectre obtenu avec la source de 100 $\mu g/cm^2$ ne présente pas d'excès d'électrons mous par rapport à celui obtenu avec la source de 10 $\mu g/cm^2$.

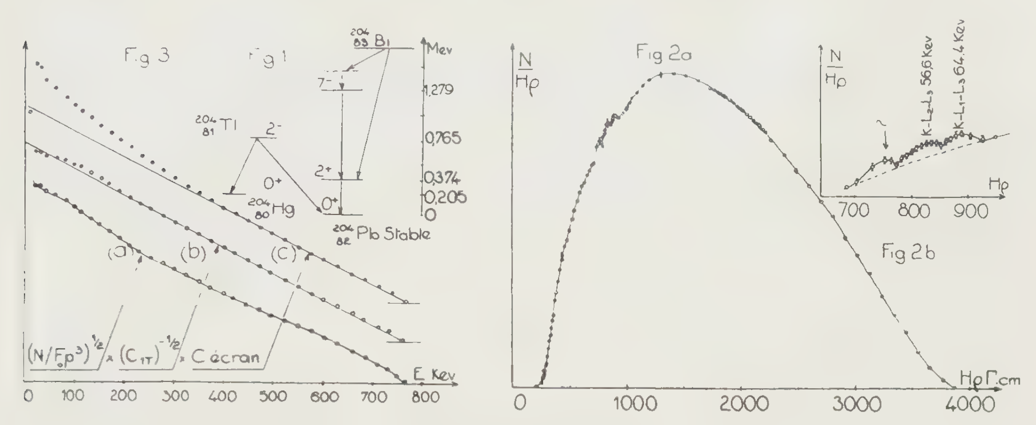


Fig. 1. — Schéma de désintégration du $^{204}_{81}$Tl.
Fig. 2. — Spectre β^- de $^{204}_{81}$Tl.
Fig. 3. — Droite de Fermi.

La droite de Fermi, sans correction et avec correction exacte ([8]) pour ($\Delta J = 2$, oui), calculée avec les valeurs précises des Γ complexes données dans ([9]) sont reproduites sur les figures 3 *a* et 3 *b*. Elles donnent $E_{Max} = 765 \pm 10$ keV. On voit, sur 3 *b*, une légère déviation au-dessous de 170 keV, d'accord avec ([4]), qui ne s'explique pas par l'épaisseur de la source. La correction due à l'effet d'écran ([10]) (*fig*. 3 *c*), accentue cette déviation qui commence alors à 400 keV. La correction due à la résolution du spectrographe utilisée, formulée plus exactement que dans ([11]) accentuerait encore cette déviation.

Nous n'avons pas observé de raie de conversion interne dans le domaine d'énergie de 365 — $(E_k)_{Pb}$. Le rayonnement γ étudié à l'aide d'un spectromètre à scintillations ([12]) ne comprend ni γ de ~ 365 keV, ni rayons X du Pb : il se compose uniquement des X du Hg. Il semble donc bien que le spectre β^- n'ait pas de composante de $E_{\beta max} \sim 400$ keV. La déviation de la droite de Fermi observée pourrait alors être due soit à la forme du spectre qui ne correspondrait pas exactement à celle d'une transition ($\Delta J = 2$, oui) soit à une surestimation de l'effet d'écran calculé théoriquement.

Notons que ^{204}Tl serait un cas où la transition ($\Delta J = 0$, oui) ne se produit

---

([8]) J. P. Davidson, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 48.
([9]) B. S. Djelepov, *Table*, Leningrad, 1952.
([10]) J. R. Reitz, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 10.
([11]) G. E. Owen et H. Primakoff, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1406.
([12]) M. Langevin, G. Allard et G. Corbé, *J. Phys. Ra.*, 14, n° 12, 1953, p. 691.

pas, alors que la transition ($\Delta J = 2$, oui) a lieu ($\log ft = 9,655$ pour $T = 4,01$ ans [13] et 9,49 pour $T = 2,71$ ans [14]); ceci pourrait peut-être s'expliquer par des considérations de mélange de configuration [15].

L'étude minutieuse de la région du spectre β^- correspondant au domaine d'énergie des raies Auger dues à la capture K, ($K - L_1L_1 = 53,5$ keV; $K - 2M = 77,5$ keV) (*fig.* 2 *b*), nous a permis de mettre en évidence trois bosses, vers 47, 56, 6 et 64,4 keV. Si ces bosses sont toutes les trois dues aux raies Auger de la capture K, le rapport de leur surface à celle du spectre β^- total $S_k/S_{\beta-} = 0,3\ \% \pm 0,07$ donne, en fonction du rendement de fluorescence f_k de Hg, $\text{capt}(k/\beta^-) = [1/(1 - f_k)] \times (S_k/S_\beta)$ c'est-à-dire $(4 \pm 1)\%$ ou $(6 \pm 2)\%$ pour $f_k = 0,925$ [16] ou 0,946 [17].

En ne tenant pas compte de la première bosse qui a peut-être une origine différente, on trouve : $K/\beta = 3 \pm 1\ \%$ ou $4 \pm 5\ \%$ pour $f_k = 0,925$ ou 0,946. Quand à la bosse, située dans un domaine d'énergie (~ 7 keV) où l'absorption dans la fenêtre du compteur intervient de façon importante, elle donne une indication qualitative de l'émission d'électrons provenant de la capture L et du réarrangement de la capture K.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Séparation de* ^{35}S *sans entraîneur à partir de* ClNa *irradié aux neutrons.* Note de MM. **Marius Chemla** et **Pierre Süe**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La méthode de séparation du ^{35}S, étudiée avec des monocristaux de ClNa, a été mise au point sur des poudres fines. Du ClNa fondu et broyé est irradié aux neutrons et le ^{35}S formé est extrait par simple chauffage à 720° C dans un courant d'hydrogène; le rendement est de 95 % en 30 mn. La source ainsi obtenue est exempte de ^{32}P à 1/10 000e près et contient moins de 10^{-7} g de ClNa.

Le ^{35}S s'obtient habituellement par la réaction nucléaire exoénergétique :

$$^{35}_{17}\text{Cl}(n, p)\,^{35}_{16}\text{S}, \qquad Q = +\,0,52 \text{ MeV}.$$

Dans un travail antérieur [1] nous avons montré la possibilité de séparer le ^{35}S pur en chauffant, dans un courant d'hydrogène, des monocristaux de ClNa irradiés aux neutrons; mais la diffusion étant lente, il était nécessaire de maintenir le chauffage pendant 48 h pour atteindre un rendement de 80 %.

Nous nous sommes proposé de mettre au point ce procédé sur des poudres

(13) G. Harbottle, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1234.

(14) E. L. Locketti et R. H. Thomas, *Nucleonics*, 11, n° 3, 1953, p. 14.

(15) de Shalit et M. Goldhaber, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1211.

(16) Burhop, *The Auger effect*, Cambridge University Press, 1952.

(17) C. D. Broyles, D. A. Thomas et S. K. Haynes, *Phys. Rev.*, 88, n° 4, 1953, p. 715.

(1) M. Chemla et P. Süe, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 247.

fines; celles-ci pouvant être considérées comme un ensemble de cristaux très petits, l'extraction doit être bien plus rapide. Effectivement nous avons pu obtenir en 30 mn un rendement de 95 % en ^{35}S. Le ^{32}P resté accumulé à la surface de chaque grain a été ensuite extrait par circulation de Cl_2; dans ces expériences, il est important, pour éviter la formation de SO_4^{--} ou PO_4^{---} d'éliminer toute trace d'eau dans le sel soumis à l'irradiation (²).

Du chlorure de sodium pur pour analyses, fondu en creuset de platine, broyé et passé au tamis de 200 a été irradié en neutrons pendant trois jours à la pile de Châtillon. Une prise de 200 mg, placée dans une nacelle de silice, est introduite dans un tube de quartz maintenu à 720° C dans un four électrique, dont l'alimentation est réglée par un bilame. Ce tube de quartz, qui peut être alimenté en différents gaz, se termine par une pointe effilée, plongeant dans un petit barboteur; le capillaire permet d'absorber facilement l'activité dans un faible volume de solution (jusqu'à 0,5 cm³), mais la circulation des gaz nécessite une légère surpression (environ 1 cm de mercure); le débit de gaz est alors voisin de 2 l/h.

La marche des opérations est la suivante : l'appareil ayant été préalablement purgé par l'azote, un courant d'hydrogène purifié et desséché sur P_2O_5 est alors maintenu pendant 1 h; les gaz sont reçus dans 2 cm³ d'eau de brome, qui retiennent le ^{35}S pur. Puis, pour éviter tout risque de combinaison violente, l'appareil est à nouveau balayé par l'azote, et le chlore est introduit dans le tube de quartz en manœuvrant un robinet à deux voies; le ^{32}P, alors extrait, est arrêté par un barboteur contenant 2 cm³ d'eau distillée; cette dernière opération ne se fait avec un bon rendement que si l'on évite l'oxydation du phosphore à l'état d'ion PO_4^{---} très difficile à chlorurer : pour cela aucune rentrée d'air dans l'appareil n'est permise et le Cl_2 est saturé de CCl_4 qui élimine toute trace d'oxygène.

Les activités, mesurées dans les sels initial et final et dans les barboteurs, sont rendues parfaitement comparables en ajoutant des quantités d'entraîneur toujours identiques et en précipitant le ^{35}S à l'état de SO_4Ba et le ^{32}P en PO_4MgNH_4, transformé par calcination en $P_2O_7Mg_2$. Ces précipités sont déposés en couches régulières dans des cuvettes d'aluminium et les activités sont mesurées dans des conditions de géométrie identiques; les rendements calculés sont portés sur le tableau.

	^{35}S,		^{32}P.	
	imp/mn.	%.	imp/mn.	%.
Activité initiale	115 000	–	6 000	–
Extraite par H_2 (1 h)	110 000	95,2	~ 23	~ 0,5
Extraite par Cl_2 (3 h 30 mn)	2 000	1,8	5 100	85
Activité résiduaire	145	0,1	630	10,5

(²) W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4042.

On voit que le procédé est intéressant pour le ^{35}S puisque au bout de 1 heure, le rendement d'extraction atteint 95 %, la source obtenue étant exempte de ^{32}P à 1/10 000e près. La quantité de ClNa entraînée par sublimation n'est pas pondérable; elle a pu être évaluée grâce à la radioactivité de ^{24}Na; connaissant l'activité spécifique du sel on a trouvé environ 10^{-7} g.

Pour le ^{32}P, la méthode est moins avantageuse, surtout en raison de la faible section efficace relative de la réaction $^{35}Cl(n, \alpha)\,^{32}P$.

Pour conclure, nous avons mis au point un procédé très simple de séparation de ^{35}S qui a l'avantage d'utiliser une cible solide et de conduire directement au radioélément pur. Cette méthode doit être applicable à d'autres réactions nucléaires apportant un changement de numéro atomique; étant rapide, elle permet d'envisager la séparation de radioéléments à période courte.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'action de l'ammoniaque, influence de la concentration des réactifs.* Note de M. **Robert Sauterey**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons poursuivi l'étude de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle, en solution aqueuse, dans les conditions où cette réaction est du deuxième ordre, en faisant varier la concentration des réactifs. On constate que la constante de vitesse varie avec ces concentrations et que la réaction présente certains caractères des réactions du premier ordre.

Nous avons poursuivi l'étude de la réaction de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle pour en établir le mécanisme [1], [2]. Nous avons déterminé précédemment que dans des milieux tamponnés, la réaction est du deuxième ordre.

En nous plaçant dans ces conditions, nous pouvons étudier l'influence des différents facteurs.

Dans la présente Note, nous étudions l'influence des concentrations de l'ammoniaque et de l'acétate d'éthyle. Nous tamponnons les solutions étudiées par du chlorure d'ammonium, de façon à travailler toujours au même pH. Nous avons choisi de travailler au voisinage du point de demi-neutralisation de l'ammoniaque, le pouvoir tampon étant maximum dans ce domaine.

La méthode expérimentale a été définie précédemment, et nous avons toujours travaillé à la température constante de 25°.

Nous avons fait varier les concentrations d'ammoniaque et d'acétate d'éthyle de 2/5e à 1/40e de molécules-gramme par litre en faisant les différentes combinaisons de concentration des réactifs. Nous maintenons le pH constant en ajoutant une quantité de chlorure d'ammonium telle que la concentration en chlorure soit égale à la concentration en ammoniaque. Dans ce domaine de

(1) R. Sauterey, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 990.

(2) R. Sauterey, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1018.

concentration, nous pouvons admettre que les activités restent pratiquement constantes et que le pH reste constant dans toutes les séries de mesures et égal à 9,3. Nous avons été limités dans les séries de mesures car lorsque l'on met un très grand excès d'ammoniaque les dosages perdent beaucoup de leur précision.

Dans toutes ces expériences, nous vérifions les résultats antérieurs, la réaction se présente comme une réaction du deuxième ordre. La détermination des constantes de vitesse bimoléculaires a été effectuée en utilisant les formules classiques :

$K_2 = (1/at)(x/a - x)$ dans le cas des expériences ou les deux réactifs ont la même concentration ;

$K_2 = [1/t(b-a)] \operatorname{Log} a(b-x)/b(a-x)$ dans les cas où les concentrations sont différentes, les différentes lettres ayant la signification habituelle.

Dans le tableau à double entrée ci-dessous, nous donnons les valeurs de ces constantes de vitesse, les concentrations en ammoniaque sont indiquées horizontalement, celles en acétate d'éthyle le sont verticalement.

Ester $[NH_3]$	2/5.	1/5.	1/10.	1/20.	1/40.
2/5	50	55	90	155	230
1/5	57	72	100	170	270
1/10	85	105	140	210	315
1/20	–	175	200	270	400
1/40	–	–	–	395	550

Nous constatons sur ce tableau :

La constante de vitesse varie considérablement avec la concentration des réactifs.

A la précision des mesures, nous pouvons considérer que ce tableau est symétrique par rapport à sa diagonale, ce qui indique que les concentrations en ammoniaque et en ester jouent des rôles identiques dans la réaction.

Suivant les parallèles à la diagonale, nous constatons que la constante de vitesse varie régulièrement; elle double sensiblement lorsque la concentration des deux réactifs est divisée par deux. Ceci se manifeste, lorsque l'on étudie ces réactions par le fait que la concentration relative de l'ester et de l'ammoniaque étant constante, le rendement de la réaction est le même aux mêmes temps de réaction.

Nous donnons ci-après les rendements pour les expériences concernant la diagonale-concentration équimoléculaire des réactifs. On constate que la règle indiquée ci-dessus n'est plus valable lorsque la concentration devient importante (2/5e de molécule par litre) mais nous sommes limités par la solubilité de l'ester pour poursuivre l'étude vers les fortes concentrations.

Temps (h)	1.	2.	5.	8.
% d'amide formée.				
$[NH_3] = 2/5$	2,1	4	9,15	14,2
» 1/5	1,53	2,8	5,6	9,2
» 1/10	1,55	2,85	5,7	9,3
» 1/20	1,48	2,9	5,5	9,4
» 1/40	1,6	2,8	5,85	9,4

Cette constance du rendement lorsque la concentration varie est un des caractères des réactions monomoléculaires.

La réaction présente donc un double caractère suivant la façon dont on l'étudie :

si l'on suit le cours d'une réaction en fonction du temps, à pH constant, la réaction est bimoléculaire;

si l'on étudie le rendement de la réaction pour un temps de réaction déterminé, en fonction de la dilution, la réaction se présente comme une réaction du premier ordre,

Le mécanisme de la réaction devra permettre d'expliquer ces deux aspects.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Sur la contamination des échantillons dans le microanalyseur à sonde électronique*. Note de MM. **Raymond Castaing** et **Jacques Descamps**, présentée par M. Maurice Roy.

Nous décrivons divers aspects observés lors du bombardement intense et prolongé d'une surface métallique par un faisceau d'électrons, et tentons de les interpréter par analyse du mécanisme de la contamination. Une méthode nouvelle de balayage des vapeurs organiques avoisinant l'échantillon permet de réduire considérablement la vitesse de formation du dépôt.

Un échantillon soumis à un bombardement électronique dans un appareil à vide entretenu se recouvre progressivement d'une couche de « contamination » due à la polymérisation sous l'action du faisceau de matières organiques adsorbées sur la surface; Ennos (1) a montré que ces molécules se condensent directement sur l'échantillon à partir de vapeurs subsistant dans l'enceinte. Nous avons étudié ce phénomène dans le microanalyseur à sonde électronique (2) où un faisceau de tension 30 kV est concentré sur une petite surface de l'échantillon, et avons obtenu les résultats suivants :

1. La vitesse de contamination dépend beaucoup de la nature du corps bombardé; elle décroît, sous des conditions de bombardement identiques, quand on passe du cuivre au zinc, puis au chrome; on pourrait interpréter ce résultat par de simples considérations thermiques.

2. Considérons l'aspect représenté sur la figure 1 *a*; il correspond à l'impact sur une surface de zinc, pendant 5 mn, d'une sonde électronique

(1) *British J. Appli. Phys.*, 4, 1953, p. 101-106.

(2) R. Castaing, *Thèse de Doctorat* (*Publication O.N.E.R.A.*, n° 55).

de diamètre 7 μ et de densité uniforme 2,5 A/cm². La partie centrale est totalement dépourvue de contamination ([3]), ce qui pourrait s'interpréter par le fait que le centre de la région bombardée est à température relativement élevée. Mais élevons encore la température de cette partie centrale en augmentant le diamètre de la sonde tout en conservant sa densité électronique : nous obtenons maintenant une contamination importante au centre de la région bombardée (*fig.* 1 *b*). La simple hypothèse de la condensation ([1]) semble impuissante à expliquer le phénomène.

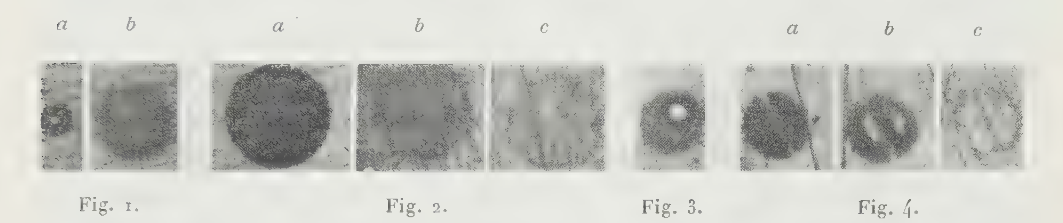


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Si l'on admet par contre que la région bombardée est alimentée par migration par des molécules préalablement condensées sur l'ensemble de la surface, on peut concevoir que, dans le cas *b*, la température étant en tout point plus élevée que dans le cas *a*, la vitesse de migration des molécules est plus importante; d'où une forte contamination jusque dans la partie centrale. Dans le cas *a*, par contre, les molécules, arrivant plus lentement par migration, seraient « fixées » par les portions marginales du faisceau avant d'atteindre la partie centrale.

3. La vitesse de contamination peut être considérablement réduite par un balayage des vapeurs organiques avoisinant la surface de l'échantillon. Un jet d'air à basse pression est amené par un tube métallique sur la région bombardée, le débit gazeux étant réglé de telle manière qu'un vide suffisant puisse être maintenu dans l'enceinte de l'appareil. La figure 2 montre l'aspect obtenu sur une surface de zinc après bombardement de 10 mn (diamètre de la sonde, 27 μ; densité, 0,007 A/cm²) :

a. sans balayage gazeux; *b.* avec un débit d'air de 0,014 mg/s; *c.* avec un débit d'air de 0,025 mg/s.

4. *Le bombardement électronique peut dans certaines conditions amener le nettoyage d'une surface préalablement contaminée.* — Une tache de contamination analogue à celle de la figure 2 *a* a été soumise localement, pendant 4 mn, à un nouveau bombardement (densité, 1,5 A/cm²; diamètre 6 μ), l'apport de matières organiques étant ralenti par un balayage gazeux. On observe dans ce cas la disparition ([3]), au centre de la région bom-

([3]) Ceci a pu être vérifié par un examen effectué par M. G. Nomarski au moyen de son interféromètre à deux ondes polarisées, décrit par G. Nomarski, et A. R. Weill, *Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.* (numéro spécial du 75e anniversaire).

bardée, de la contamination préexistante, au prix d'une contamination supplémentaire des parties marginales (*fig.* 3). Le processus de ce nettoyage n'est pas absolument clair. Nous avons pu observer dans certains cas un écaillage et un arrachement progressif du film de contamination, peut-être sous l'action de répulsions électrostatiques. Le balayage gazeux n'est pas indispensable à cette opération de nettoyage, mais l'aide considérablement. Nous voyons ainsi apparaître la possibilité d'expliquer les effets observés par un mécanisme d'équilibre entre deux processus inverses : contamination et nettoyage; la modification de certains facteurs peut rendre prédominant l'un ou l'autre de ces processus. Considérons par exemple les figures 4 *a*, 4 *b*, 4 *c*; elles correspondent au bombardement, pendant 5 mn, d'une surface de zinc par une sonde de diamètre 19 μ et de densité 0,4 A/cm^2, très affaiblie sur un diamètre par l'ombre d'un fil placé dans le faisceau avant les lentilles réductrices. Dans la figure 4 *a*. obtenue sans balayage gazeux, les parties soumises à un bombardement intense sont fortement contaminées. Dans les figures 4 *b* et 4 *c*, obtenues respectivement avec des débits gazeux de 0,006 et 0,025 mg/s, nous assistons à une inversion progressive de l'aspect : seules les régions faiblement bombardées par des électrons diffusés sont contaminées sur la figure 4 *c*. En somme, lorsque l'apport de matières organiques est important (cas des figures 1 *b* et 4 *a*), les parties soumises à un bombardement intense sont plus contaminées que les régions faiblement bombardées, Par contre, si l'apport de matières organiques est limité, c'est le nettoyage qui prédomine dans les parties intenses du faisceau et seules sont contaminées les régions faiblement bombardées.

La méthode proposée de balayage des vapeurs permet dans le microanalyseur de supprimer pratiquement la contamination pendant l'analyse et de la rétablir à volonté pour une localisation exacte du point d'impact de la sonde. Son usage pourrait être aisément généralisé; un débit d'air de 0,025 mg/s permet le maintien d'un vide de 10^{-2} mm Hg dans l'enceinte pour une vitesse de pompage secondaire de 150 l/s.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une méthode électrolytique de production des figures de corrosion sur la solution solide cuivre-zinc alpha.* Note (*) de M. **Pierre-A. Jacquet**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Pour produire des figures de corrosion de taille appréciable et bien isolées sur les grains de la solution solide cuivre-zinc à 65-70 % de cuivre, il suffit de porter à 50°±2° la solution d'hyposulfite de sodium à 0,2 % déjà utilisée pour révéler les traces de déformation plastique et la polygonisation. Le spécimen placé horizontalement est attaqué sous 20-30 mA/cm^2.

(*) Séance du 29 mars 1954.

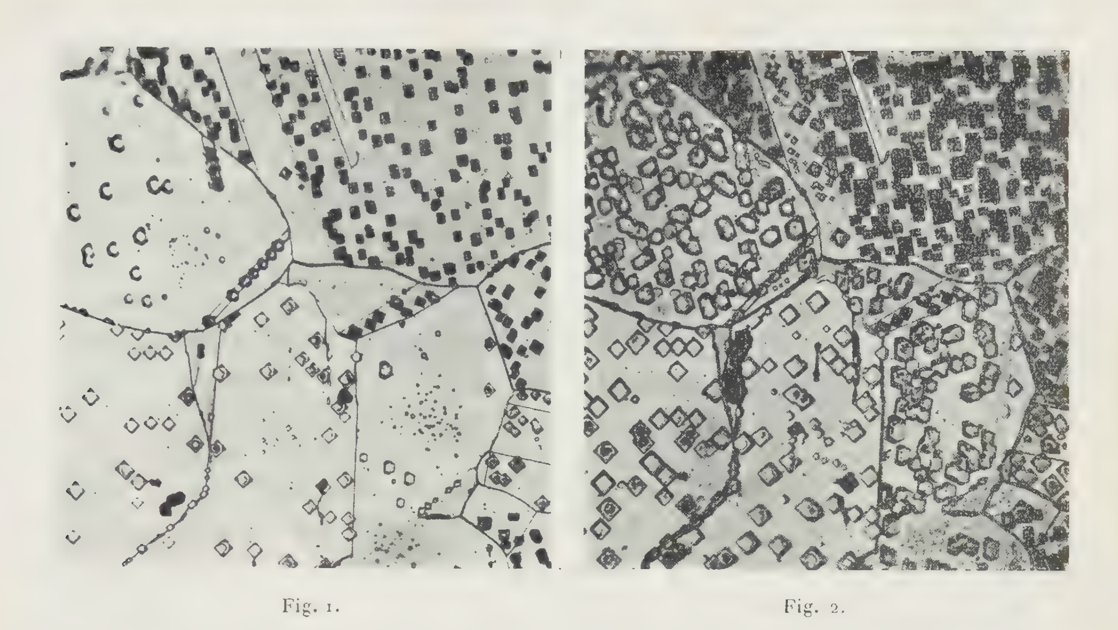


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Attaque anodique 40 secondes (G = 400).

Fig. 2. — Même champ après une deuxième attaque de 40 secondes (G = 400).

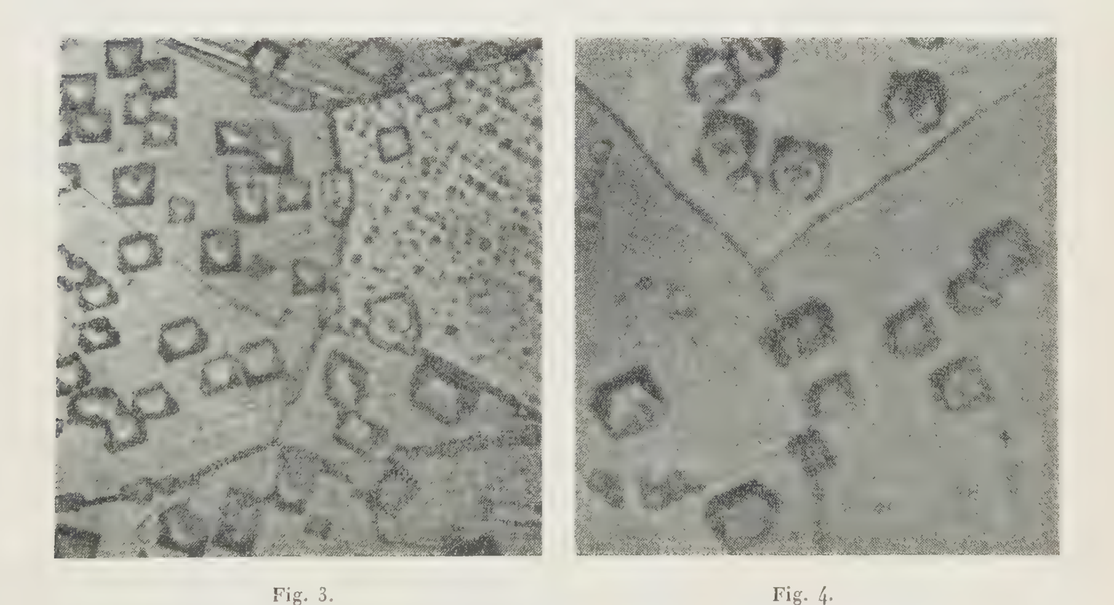


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Deux attaques anodiques de 40 secondes après une très légère déformation. Les microdomaines d'attaque sélective sur les glissements sont beaucoup moins nets que dans le cas de l'attaque à $t = 15\text{-}20°$ (G = 1000).

Fig. 4. — Attaque de 120 secondes (G = 1000).

Connue depuis longtemps, l'application des figures de corrosion à la métallographie ([1]) a donné lieu récemment à des développements intéressants, dus pour une large part à l'emploi du polissage électrolytique pour l'obtention de surfaces lisses, brillantes et structuralement bien définies. Toutefois, ces développements ont concerné surtout l'aluminium et ses alliages ([2]), et il nous a paru désirable de les étendre aux métaux cuivreux pour lesquels les réactifs habituels ne donnent pas facilement des résultats satisfaisants, car ils provoquent une attaque générale difficile à graduer. On obtient alors des aspects caractéristiques de l'orientation de chacun des grains, d'où la possibilité de déterminer ces orientations par les procédés optiques habituels ([3]), mais inutilisables pour l'observation micrographique qui exige des figures de corrosion bien séparées et à contour géométrique net.

Avec la solution solide cuivre-zinc polycristalline titrant 65 à 70 % de cuivre, d'excellents résultats sont obtenus en modifiant la technique qui nous a permis de révéler les localisations de certaines dislocations sous forme de microdomaines de dissolution sélective mesurant au maximum 0,5 μ ([4]).

Pour former des figures de corrosion visibles sous les grossissements moyens, il suffit de porter le réactif (solution d'hyposulfite de sodium à 0,2 %) à une température de l'ordre de 50°. Elles apparaissent alors aussi bien sur les grains de recristallisation que sur ceux légèrement déformés ou à un stade quelconque de la polygonisation, c'est-à-dire qu'elles ne sont plus ici en relation avec les rassemblements de dislocations dans le réseau.

Le mode opératoire recommandé est le suivant. Le spécimen poli électrolytiquement est placé en position horizontale à 10-15 mm sous la cathode, et le tout est immergé dans l'électrolyte maintenu à 50°. La densité de courant n'est pas très critique, sa valeur moyenne étant comprise entre 20 et 30 mA/cm² de surface à attaquer. La durée de l'électrolyse influe à la fois sur le nombre et sur la taille des figures de corrosion (*fig.* 1 et 2) dont l'observation exige la dissolution, dans ClH concentré, du film de sulfure coloré qui se forme simultanément et traduit une dissolution générale de l'alliage.

Les figures 3 et 4 donnent l'aspect typique obtenu avec un laiton 67/33 : sur les faces (100) les figures de corrosion sont des carrés plans, mais sur toutes les autres faces elles ont une forme dérivée de l'octaèdre, avec une profondeur de l'ordre de 1 à 2 μ.

([1]) A. PORTEVIN, *Rev. Métallurgie*, **20**, 1923, p. 381.

([2]) P. LACOMBE et L. BEAUJARD, *J. Inst. Metals*, **74**, 1947, p. 1; J. HERENGUEL, *Rev. Métallurgie*, **45**, 1948, p. 505; **46**, 1949, p. 309; G. E. G. TUCKER et P. C. MURPHY, *J. Inst. Metals*, **81**, 1953, p. 235.

([3]) C. S. BARRETT et L. H. LEVENSON, *Trans. A. I. M. E.*, **137**, 1940, p. 76; C. R. ROWLAND, *J. Scient. Instr.*, **28**, 1951, p. 61.

([4]) P.-A. JACQUET, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1248 et 1332.

THERMOCHIMIE. — *Appareil d'analyse enthalpique différentielle.* Note de M. **Charles Eyraud**, transmise par M. Paul Pascal.

On sait que l'analyse thermique, utilisée pour la première fois par Le Chatelier ([1]), a donné naissance à une technique très avancée dont la forme définitive — l'analyse thermique différentielle — a été décrite par Austen ([2]), Burgess ([3]) et Walach ([4]). Elle permet de mettre en évidence un changement d'état (fusion), une déshydratation, une décarboxylation, une oxydation, une transformation du premier ordre ou même du second ordre ([5]) d'un corps solide soumis à un traitement thermique. Le traitement, en général, une montée linéaire de la température, est appliqué à la fois à l'échantillon et à un étalon ne subissant aucune transformation dans les conditions de l'expérience. Si l'on trace la courbe représentant la différence de température entre l'échantillon et l'étalon en fonction de la température de l'ensemble, chaque transformation de phase se traduit par un pic positif ou négatif suivant le signe de l'enthalpie de réaction. Cette méthode a été extrêmement féconde pour mettre en évidence des transformations en phase solide, principalement celles qui se produisent en phase solide homogène à température élevée, difficilement accessibles par d'autres méthodes. Malheureusement, bien que certaines tentatives aient été faites pour chiffrer la thermicité de la réaction à partir d'une courbe $T/\Delta T$ ([6]), il est bien évident que cette méthode ne peut prétendre déterminer une chaleur latente sans faire intervenir des hypothèses difficilement contrôlables et des calculs peu rigoureux.

Nous avons mis au point et expérimenté une technique nouvelle qui permet de tracer directement une courbe de la puissance différentielle en fonction du temps, dont l'intégrale chiffre immédiatement l'énergie ou thermicité de la réaction. Pour ce faire, l'échantillon, ainsi que la substance étalon, sont rendus conducteurs de l'électricité par addition d'une quantité convenable et connue d'une substance conductrice du courant, chimiquement inerte dans les conditions de l'expérience. Au cours de nos essais sur l'alumine et les hydrates d'alumine, le graphite s'est montré convenable. L'échantillon et l'étalon, bourrés dans deux tubes en feuille de mica très mince, sont glissés côte à côte dans un bloc chauffant à température uni-

---

([1]) *Bull. Soc. Fr. Min.*, 10, 1887, p. 204-211.

([2]) *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 35, 1899.

([3]) *U. S. Bur. of Standard Bull.*, 5, 1908-1909, p. 199-225.

([4]) *Comptes rendus*, 158, 1913, p. 48.

([5]) Sykes, *Proc. Roy. Soc.*, 148, 1935, p. 422.

([6]) Kerr et Kulp, *The American Mineralogist*, 33, nos 7-8, 1948, p. 387-419.

forme. Au cours de la montée de température de l'ensemble, on envoie dans l'une ou l'autre des cellules conductrices l'appoint d'énergie électrique nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre l'échantillon et l'étalon. Les fils du thermocouple différentiel sont placés à angle droit des lignes de courant électrique de chauffage afin qu'ils ne participent pas à la conduction électrique. D'autre part, le courant de chauffage doit être alternatif pour que toute fuite électrique dans le circuit du couple soit sans influence sur l'indication du galvanomètre de température différentielle. Le courant est ajusté de manière continue par alternostat pour maintenir le galvanomètre au zéro. Ainsi, au moyen d'un wattmètre et d'un chronomètre on peut décrire la courbe de puissance en fonction du temps, dont l'intégrale fournit l'enthalpie de la transformation. Outre ce renseignement précieux, que l'analyse thermique différentielle ne permet pas d'atteindre, cette nouvelle technique a un autre avantage important. Le milieu réactionnel, bon conducteur de l'électricité, est en même temps bon conducteur de la chaleur. Le gradient de température dans la masse reste faible, la vitesse de transformation n'est plus déterminée par la conduction thermique qui, dans l'analyse thermique différentielle, est souvent le phénomène le plus lent. Il devient ainsi possible d'isoler des réactions successives se produisant dans des intervalles de température voisins. En outre, la réaction chimique, ainsi que l'apport d'énergie électrique, ont l'avantage de se produire de manière homogène.

Comme nous le verrons dans une prochaine publication, cette nouvelle technique rend possible la détermination, très précise de la chaleur de transformation de phases solides, dans le cas de réactions jusque-là inaccessibles à la calorimétrie.

ÉLECTROCHIMIE. — *Empoisonnement d'une électrode de platine platiné par de petites quantités de cadmium déposé électrolytiquement.* Note (*) de M. **Maurice Bonnemay**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note précédente, il a été rendu compte des perturbations apportées au comportement d'une électrode à hydrogène par la présence, à la surface du platine, de diverses substances : chlore, zinc, Pb, déposées électrolytiquement, en faibles quantités.

L'empoisonnement provoqué est décelé grâce à la déformation subie par la courbe intensité-potentiel (repéré par rapport à un élément de référence) qui correspond à cette électrode, laquelle fonctionne comme cathode dans un bain d'acide chlorhydrique dilué. On a observé la variation

---

(*) Séance du 29 mars 1954.

de ce potentiel à intensité constante pour diverses quantités de poison fixées et pour différents modes de fixation.

Dans la présente Note, on se propose de rendre compte de l'action du cadmium. Ce métal était déposé à partir d'un bain contenant :

$$SO_4Cd = 256\ g/l, \qquad SO_4H_2 = 14,4\ g/l$$

dans ces conditions, et pour de faibles densités de courant, on peut déposer le cadmium avec un rendement voisin de 100 %.

Les facteurs d'empoisonnement sont les suivants : intensité d'empoisonnement, durée d'empoisonnement, température, potentiel de l'électrode en cours d'empoisonnement. Après l'opération d'empoisonnement, l'électrode était placée dans une solution d'acide chlorhydrique dilué et fonctionnait comme cathode sous courant d'hydrogène à la pression de 1 atm. On traçait alors la courbe de surtension.

Les résultats expérimentaux peuvent se résumer comme suit :

L'effet de température est nul.

Le décalage, à intensité constante du potentiel de l'électrode empoisonnée, augmente quand on augmente la durée de l'opération d'empoisonnement, l'intensité débitée au cours de cette opération restant fixe. Cependant, on observe une saturation à partir d'un certain temps. En d'autres termes l'empoisonnement augmente avec la quantité de cadmium fixée de plus en plus lentement et en tendant vers une limite.

Quand on dépose le cadmium pendant un temps fixe, mais en augmentant l'intensité, on observe un résultat qualitativement semblable mais le palier obtenu n'est pas le même.

Autrement dit, le décalage de la courbe potentiel-courant de l'électrode ne dépend pas uniquement de la quantité de cadmium fixée.

Le contrôle du potentiel au cours de l'opération d'empoisonnement permet de se rendre compte que celui-ci dépend de l'intensité et que si, en utilisant des solutions de sel de cadmium de concentrations différentes, on réalise des empoisonnements en utilisant les mêmes quantités d'électricité sous un même potentiel cathodique, alors le décalage est le même quelles que soient les intensités et les durées de cadmiage.

Ce fait était déjà apparu dans les études précédentes. Il est particulièrement net dans le cas présent. Il peut n'être dû qu'à une variation du rendement de l'opération d'électrolyse. Cependant cela semble assez peu vraisemblable dans le cas présent.

Quoiqu'il en soit, les résultats qui viennent d'être exposés semblent pouvoir se résumer en disant que le décalage à intensité constante entre les courbes intensité-potentiel d'une électrode saine et d'une électrode empoisonnée à l'aide de cadmium, ne dépend que du travail électrique utilisé au cours de l'empoisonnement.

POLAROGRAPHIE. — *Dosage polarographique des cyclanones monochlorées.* Note de M. **Jean-Charles Pariaud** et M[lle] **Claude Perruche**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le groupement carbonyle des cétones est difficilement réductible; en particulier la réduction à la cathode de mercure d'un polarographe correspond à un potentiel de demi-vague élevé en valeur absolue. La proximité d'un groupement électronégatif tel qu'un autre $C=O$, NO_2, Cl, peut faciliter cette réduction. A l'inverse, la présence d'un $C=O$ peut rendre plus facile la réduction d'un substituant voisin. On a ainsi été amenés à étudier la réduction polarographique des cétones chlorées.

Monochlorocyclopentanone. — La réduction pouvait avoir lieu sur le groupement carbonyle ou sur l'halogène. En fait nous n'avons observé qu'une seule vague dans les conditions opératoires utilisées.

Nous avons étudié en premier lieu, la variation du potentiel de demi-palier ainsi que du courant de diffusion pour une concentration donnée (1 mM/l) avec le pH dans différents milieux tamponnés. Aux pH franchement acides (HCl + KCl) on observe un départ de vague autour de — 1 V. La fin de la vague n'est pas observée à cause de la décharge des ions H^+ du support. Si l'on augmente le pH, en utilisant les mélanges tampons de Sörensen, les polarogrammes conservent la même allure jusqu'à pH 4-5. Les vagues propres au support et au dérivé chloré semblent se séparer, mais la longueur du palier est difficilement mesurable. Lorsqu'on passe aux milieux tamponnés neutres ou alcalins, la vague devient très nette, mais l'atome de chlore qui possède une grande mobilité due au voisinage du $C=O$ est alors déplacé, il y a hydrolyse. La longueur de la vague pour une même concentration est une fonction inverse du temps. Le phénomène est d'autant plus rapide que le pH est plus élevé. A pH 7 la vague disparaît après 12 h, en solution potassique assez concentrée la vague n'apparaît plus. Nous avons vérifié que la disparition de la vague était bien due à l'hydrolyse en effectuant un dosage de chlorure.

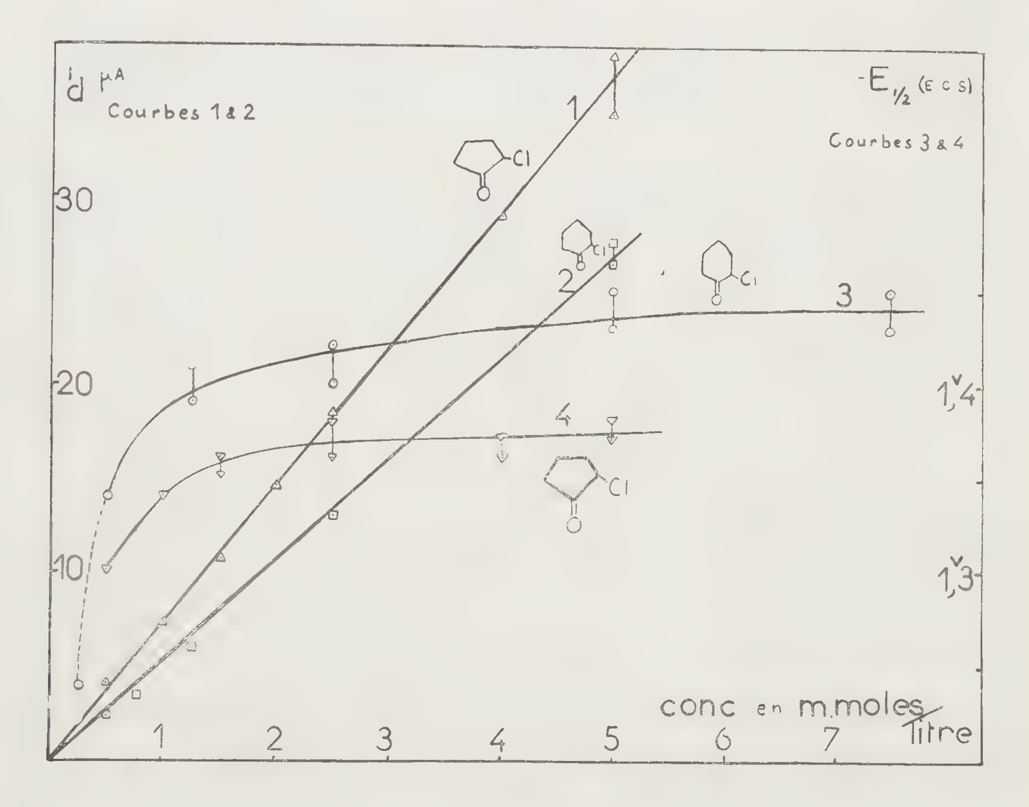
Ce résultat permet d'affirmer que le phénomène apparaissant à la goutte de mercure est dû à la réduction de Cl et non de $C=O$.

En milieu non tamponné, dans KCl N/10 comme support, les courbes sont très bonnes, le courant de diffusion et le potentiel de demi-palier ne varient plus avec le temps. C'est le milieu que nous avons adopté pour tracer les courbes d'étalonnage donnant la variation du courant de diffusion avec la concentration. La courbe $i_d = f(c)$ est une droite passant par l'origine. Le potentiel de demi-palier diminue légèrement avec la concentration (courbes 1 et 4).

Solutions utilisées : chlorocyclopentanone 10^{-2} à 10^{-4} M dans H_2O KCl : N/10, gélatine 10^{-3}, thymol 10^{-6}

$$m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}} = 2,52 \qquad \frac{i_d}{C} = 7,4 \qquad \frac{i_d}{Cm^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}} = 2,93 \qquad E_{\frac{1}{2}} \# 1,35\,V.$$

Monochlorocyclohexanone. — Les résultats sont analogues, l'atome de chlore est encore plus mobile, par conséquent l'hydrolyse en milieu alcalin est encore plus rapide ; le dosage n'est donc pas possible dans cette zone de pH. En milieu



tamponné acide la vague de la chlorocyclohexanone est incomplète. Nous avons donc opéré en milieu non tamponné, employant comme support KCl N/100 + gélatine 10^{-3} + thymol 10^{-6}, dans un intervalle de concentration allant de 10^{-2} à 10^{-4} mole au litre.

$$m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}} = 2,85\,; \qquad \frac{i_d}{C} = 5,3\,; \qquad \frac{i_d}{Cm^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}} = 1,86$$

$$E_{\frac{1}{2}} = -1,45 \text{ volt (E. C. S.) pour } 10^{-3} < c < 10^{-2}.$$

Le potentiel de demi-vague diminue ensuite rapidement avec la concentration (*fig.* courbes 2 et 3).

Dans les deux cas la réduction se fait avec deux électrons. Or si nous traçons

les courbes $E = f(\log i/i_d - i)$, nous obtenons des droites correspondant à l'équation

$$E = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}.$$

La pente obtenue ne correspond pas à un nombre entier d'électrons. Il n'est pas possible de calculer n d'après l'équation d'Ilkovic, le coefficient de diffusion étant également inconnu. La réaction n'est certainement pas réversible.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Domaines d'inflammabilité de mélanges binaires à base de protoxyde d'azote, à pression égale ou inférieure à la pression atmosphérique.* Note de MM. **Guy Pannetier** et **Adrien Sicard**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons déterminé les domaines d'inflammabilité de mélanges binaires de différents gaz combustibles (hydrogène, méthane, propane, propylène, butane) et de protoxyde d'azote pour une propagation ascendante de la flamme dans un tube de 25 mm de diamètre intérieur et de 1 m de longueur. La mise à feu se fait par un train d'étincelles, identique à chaque essai, jaillissant entre deux électrodes de tungstène distantes de 5 mm.

Les principaux résultats sont les suivants :

	Limite		
	inférieure.	supérieure.	Pression minimum.
Butane (%)....	1,8	21	4,8 cm de Hg pour 8,5 % de butane
Propane (%)...	2,3	24,8	4 » » 10 de propane
Méthane (%)...	4	40,2	4,4 » » 13 de méthane
Propylène (%)...	1,8	26,6	3,8 » » 10 de propylène
Hydrogène (%).	5,8	86,2	2,8 » » 28 d'hydrogène

Toutes les courbes limitant les domaines d'inflammabilité des hydrocarbures saturés : méthane, propane, butane, présentent la même allure générale avec deux points de rebroussement A et B (*fig.* 1). La flamme dont la vitesse de propagation est toujours très rapide, change de teinte aux environs de ces points de rebroussement : bleue mauve jusqu'à A, elle devient progressivement blanche entre A et B puis blanche jaunâtre au delà de B. En outre, nous observons : aux faibles concentrations en combustible, une formation abondante de vapeurs nitreuses; aux fortes concentrations, surtout pour le propane et le butane, un abondant dépôt de carbone.

L'examen comparatif des différentes courbes limitant les domaines d'inflammabilité des hydrocarbures saturés avec le protoxyde d'azote et l'analyse spectrale des combustions correspondantes, nous permet de conclure à :

1° La similitude cinétique de ces combustions;

2° La décomposition de chacun de ces diagrammes en trois parties différentes, correspondant chacune à un processus réactionnel différent.

La courbe d'inflammabilité du propylène (*fig.* 2) présente une allure générale semblable à celle du propane. Toutefois, il n'apparaît plus qu'un seul point de rebroussement. La flamme, toujours très rapide, passe aux environs de ce point, du blanc au jaune orangé. La présence de vapeurs nitreuses aux faibles concentrations, et le dépôt de carbone aux fortes concentrations ont lieu comme précédemment.

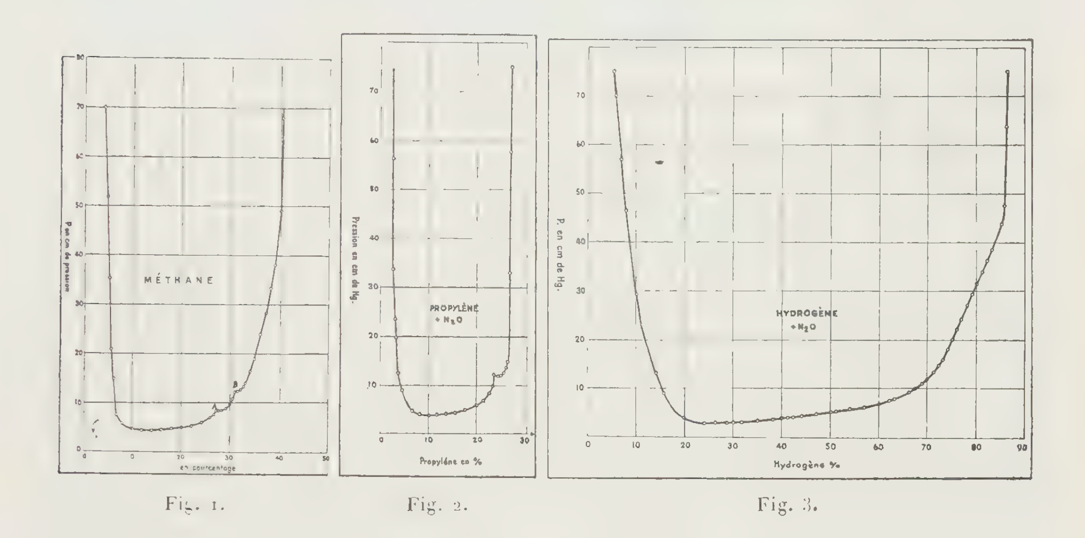


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Pour l'hydrogène, l'allure de la courbe (*fig.* 3), est entièrement différente des précédentes. La flamme, de vitesse toujours très élevée, passe du jaune rougeâtre aux faibles concentrations en hydrogène, au blanc vers 50 %, puis au bleu très clair, à la limite supérieure.

Nous observons encore, comme précédemment, une abondante formation de vapeurs nitreuses aux faibles concentrations en combustible.

Celle-ci ne semble donc pas liée aux mécanismes propres de combustion des hydrocarbures. Elle exclut toute réaction faisant intervenir des radicaux hydrocarbonés, C_2CH par exemple. Elle semble faire appel à la seule dissociation thermique du protoxyde d'azote quand l'excès de ce dernier est traversé par le front de flamme. Tous ces résultats semblent parfaitement compatibles avec le mécanisme cinétique $N_2O \rightarrow NO + \ldots$ d'intervention du protoxyde d'azote dans la combustion, que nous avions suggéré dans une Note précédente [1].

Les résultats précédemment exposés ne représentent qu'un résumé succinct des différents travaux effectués. Ces derniers feront ultérieurement l'objet d'une publication détaillée.

---

(1) G. Pannetier et A. Sicard, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1411.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rectification au texte d'une Note antérieure* ([1]). Note (*) de M. **Panos Grammaticakis** et Mlle **Janine Chauvelier**, présentée par M. Marcel Delépine.

La Note à rectifier concerne l'absorption ultraviolette des composés éthyléniques et acétyléniques. A l'avant-dernier paragraphe de la deuxième page, les auteurs ont écrit par erreur batho- et hyper-chrome, au lieu de hypso- et hypo-chrome.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'hydroxy-3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2*. Note (*) de M. **Jean Bourdon**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Description de l'hydroxy-3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, spécimen exceptionnel d'orthoquinone avec un hydroxyle phénolique contigu; établissement de sa structure: étude de quelques-unes de ses propriétés chimiques.

Les nombreuses études sur l'oxydation du pyrogallol montrent que la présence de trois hydroxyles contigus sensibilise trop le noyau benzénique à l'oxydation pour que l'on puisse espérer d'arrêter la réaction au terme quinonique ([1]). En fait, les obtentions antérieures d'orthoquinones α-hydroxylées paraissent douteuses et elles n'ont été annoncées par leurs auteurs qu'avec beaucoup de réserves pour l'α-hydroxy-*o*-benzoquinone, I, ([2]) et pour l'hydroxy-3 naphtoquinone-1.2, II, ([3]), ([4]). Nous avons pensé qu'une quinone de ce type serait plus facilement accessible dans la série mésodiphénylanthracénique où elle serait stabilisée par un effet de résonance plus accentué qu'en série benzénique ou naphtalénique.

Cependant, comme nous l'avons montré précédemment ([5]), l'hydroxy-3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, III, n'a pas pu être obtenue par les procédés classiques, c'est-à-dire, hydrolyse acide de son acétylimine V ou oxydation de l'orthoaminophénol correspondant. Seul l'emploi d'une réaction très particulière décrite par J. Salmon ([6]), à savoir, l'action de l'acide sulfu-

---

(*) Séance du 29 mars 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1232.

(*) Séance du 29 mars 1954.

([1]) A. Critchlow, R. D. Haworth et P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1318.

([2]) A. G. Perkin et A. B. Steven, *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 802.

([3]) H. Erdtman, *Ann.*, 513, 1934, p. 250.

([4]) Th. Zincke et A. Ossenbeck, *Ann.*, 307, 1899, p. 4.

([5]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Bourdon, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1126.

([6]) J. Salmon, *Thèse*, Paris, 1953 (non publiée); A. Étienne et J. Salmon, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 70.

rique sur les fuchsones anthracéniques, nous a permis d'aboutir au résultat. Ainsi, en faisant agir ici sur la fuchsone VI de l'acide sulfurique à 1 % dans le dioxane à ébullition, il se forme intermédiairement une alcyloïne VII qui, par dismutation et perte d'une demi-molécule d'eau, donne un mélange équimoléculaire de diphényl-9.10 anthradiol-2.3, VIII, déjà décrit [5], et d'hydroxy-3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, III. Celle-ci, $C_{26}H_{16}O_3$, prismes carrés brun violet (éther), F_{inst} 268°, a été obtenue également en faibles quantités par autoxydation lente à l'air de l'anthradiol-2.3, VIII.

I — II — III : R = H ; IV : R = CH_3 — V

VI — VII — VIII — IX : R = H ; X : R = $COCH_3$

XI — XII — XIII — XIV

Elle est stable à l'état solide, mais elle est très sensible à l'action de certains réactifs : ainsi, ses solutions alcooliques se décolorent lentement avec précipitation d'un composé incolore de structure encore inconnue ($C_{26}H_{21}O_4$), F_{inst} 282° environ. D'autre part, ses solutions alcalines de couleur verte (potasse méthylique par exemple) deviennent rapidement brun clair et, par acidification on ne récupère pas la quinone de départ. Cette facilité de transformation dans les solutions alcooliques ou alcalines peut expliquer les insuccès rencontrés au cours de récentes tentatives de préparation [5].

La structure a été établie par l'examen comparatif de son spectre d'absorption ultraviolette, de celui de son acétylimine V et de celui de son éther méthylique IV [5] : la ressemblance des trois spectres indique l'identité de structure des trois produits. Ce résultat a été confirmé par quelques propriétés chimiques. La réduction (zinc, acide acétique) conduit à l'anthratriol-1.2.3, IX, caractérisé par ses solutions jaunes à fluorescence verte. Mais ce triol, très autoxydable, n'a pu être isolé et redonne très rapidement en solution la quinone de départ. Cependant, la réduction acétylante de cette dernière (zinc, anhydride

acétique, acétate de sodium) nous a permis d'obtenir facilement le dérivé triacétylé, X, $C_{32}H_{24}O_6$, prismes incolores (éther), F_{inst} 215 et 236°.

Les fonctions carbonyles ont été mises en évidence par les réactifs azotés habituels : l'orthophénylène diamine, en quantité théorique dans l'acide acétique à froid, donne l'hydroxyphénazine correspondante déjà décrite ([6]). Le chlorhydrate de phenylhydrazine dans l'alcool donne la monophénylhydrazone, XI, $C_{32}H_{22}O_2N_2$, aiguilles violettes (chloroforme-éther), F_{inst} 317°. Des considérations spectrales ([7]) ont permis de préciser que la condensation du réactif se fait sur le carbonyle en 2. D'autre part, cette phénylhydrazone, traitée par la phénylhydrazine en acide acétique, conduit à un corps vert, F_{inst} 311°, dont la composition ($C_{38}H_{25}ON_3$) correspond à la réaction d'une molécule de phénylhydrazine avec élimination normale d'un oxygène, mais aussi avec perte, plutôt imprévue, d'une molécule NH_3. Nous supposons qu'il s'est fait le corps à structure indolique XIV, résultant de la transformation classique des phénylhydrazones (ici XIII), le composé XI ayant réagi par le carbonyle en 3 de sa forme cétonique XII plutôt que par le carbonyle quinonique-1 protégé par empêchement stérique. Il est à remarquer, à l'appui de cette hypothèse, que le blocage de l'oxygène en 3 sous forme d'éther phénolique IV supprime cette réaction, alors que l'hydroxyquinone III, au contraire, la donne avec une facilité accrue.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de l'action du nitrate d'argent sur le chlorure de triéthylméthyle.* Note de M. **Jean Landais**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'ordre apparent de la réaction étudiée, dépend en solution hydro-acétonique de la concentration en eau et de la température. Aux réactions d'ordre 3 et 2 correspond la même énergie d'activation et vraisemblablement un même mécanisme, ce qui inciterait à considérer l'ordre 2 comme un ordre 3 dégénéré, du fait de l'excès d'eau considérée comme un des réactifs du processus trimoléculaire.

Dans un Mémoire intitulé : *Étude cinétique de l'action des éthers chlorhydriques tertiaires sur le nitrate d'argent* ([1]), M. Prévost et M[lle] Boyer avaient constaté le changement d'ordre de la réaction du chlorure de triéthylcarbinyle sur le nitrate d'argent en solution *hydro-acétonique*. Suivant les concentrations relatives d'eau et d'acétone dans le mélange, toutes les autres conditions étant identiques, l'ordre de la réaction passe

---

([6]) *Ibid*, **238**, 1954, p. 1179.

([7]) *Ibid*, Travail non publié.

([1]) Ch. Prévost et M[lle] R. Boyer, *Bulletin de la Société Chimique*, 5e série, **16**, 1949, p. 782.

de 2 à 3. Nous avons repris l'étude de ce changement d'ordre en essayant d'en préciser les conditions. Notre étude a porté sur les trois facteurs suivants :

1° Variation de la concentration totale;

2° Concentration en eau pour une même concentration totale;

3° Influence de la température.

Nous avons construit un certain nombre de courbes « quantité de chlore minéralisé en fonction du temps », le nitrate d'argent et le chlorure de triéthylméthyle étant toujours pris en quantités stœchiométriques. Les constantes K ont été calculées à partir de ces courbes. Expérimentalement le domaine des concentrations utilisables est limité, d'une part, par l'insolubilité du nitrate dans l'acétone, et, d'autre part, par l'insolubilité du chlorure de triéthylméthyle dans l'eau.

1. *Ordre de la réaction en fonction de la concentration totale.* — Cette étude a été menée en prenant pour chacun des essais des quantités constantes des deux réactifs, les essais ne différant que par la quantité d'acétone utilisée. La température était de 0° C. La réaction reste sensiblement du troisième ordre pour des concentrations allant de N/10 à N/100, et l'est exactement pour des concentrations inférieures à N/22.

2. *Ordre de la réaction en fonction de la concentration en eau.* — Les quantités de réactifs employées dans chaque essai étaient les mêmes que dans la première étude. La concentration totale était constante et les quantités d'eau croissantes d'un essai à l'autre. L'ordre, qui est ici exactement le troisième pour 1 cm^3 d'eau, évolue vers le deuxième qui est sensiblement atteint entre 4 et 5 cm^3 d'eau et se maintient ensuite jusqu'à la limite de solubilité du chlorure dans les mélanges pauvres en acétone. D'autre part, nous avons essayé de diminuer la quantité d'eau jusqu'à la limite de solubilité du nitrate d'argent dans les mélanges hydro-acétoniques pauvres en eau. Pour les quantités suivantes : 0,5 cm^3 de nitrate aqueux 2 N; 1 cm^3 de chlorure acétonique N; 20,5 cm^3 d'acétone, aucun précipité n'apparaît. Le troisième ordre ne se maintient pas exactement, sauf pour la première partie de la courbe, sensiblement jusqu'au temps de demi-réaction.

3. *Ordre de la réaction en fonction de la température.* — Trois groupes d'essais ont été faits à ce sujet :

a. essais à N/22 avec 1 cm^3 d'eau et 21 cm^3 d'acétone aux températures : — 13,6° C, 0° C et + 10° C. La réaction est d'ordre 3 à — 13,6° et à 0°, mais évolue vers le deuxième ordre à + 10° C;

b. essais à N/52 avec 1 cm^3 d'eau et 51 cm^3 d'acétone aux températures de 0° C et + 20° C. La réaction est d'ordre 3 à 0° et 2 à + 20° C;

c. essais à N/74 avec 27 cm^3 d'acétone et 10 cm^3 d'eau aux températures 0° C et + 20° C. La réaction est d'ordre 2 pour les deux tem-

pératures. L'augmentation de température, toutes conditions identiques par ailleurs, fait donc passer l'ordre de 3 à 2, ou conserve le deuxième ordre s'il était déjà établi.

La réaction étudiée peut donc, et ceci dans d'assez larges *gammes de concentrations*, appartenir soit au deuxième, soit au troisième ordre. Les mécanismes correspondant respectivement à la réaction du troisième ordre et à celle du deuxième ordre seraient-ils différents ? Des expériences tendant à montrer la possibilité d'un mécanisme trimoléculaire avaient déjà été faites (¹). En doublant la quantité de nitrate d'argent la réaction reste du troisième ordre et la vitesse augmente considérablement, sans cependant doubler, ce qui est peu satisfaisant. Peut-on appliquer au cas particulier présent l'hypothèse faite dans le Mémoire (¹), déjà cité, d'une réaction véritablement trimoléculaire ? Dans une telle hypothèse des considérations théoriques montrent que les énergies d'activations pour l'un et pour l'autre des processus devraient différer de 2,7 kcal. Nous avons, à partir des données expérimentales ci-dessus, calculé ces énergies, soit : 14,3 kcal dans le cas du deuxième ordre; 14,2 kcal dans le cas du troisième ordre. A la précision de l'expérience nous pouvons les considérer comme absolument égales. L'hypothèse proposée ne serait donc pas en accord avec ses résultats.

Il nous faudra donc envisager, pour expliquer le phénomène, d'autres mécanismes : solvation des réactants, intervention de l'eau dans la réaction, non seulement par ionisation du nitrate, mais encore comme réactif, etc. L'état actuel de notre étude expérimentale ne permet pas encore de départager ces diverses hypothèses.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Manifestation de l'effet stérique dans l'absorption des dérivés du phénanthrène. II. Étude de quelques dérivés 3-substitués.* Note de Mme **Ordibéheche Ghaznavi-Vadhe**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Étude spectrographique quantitative de quelques dérivés 3-substitués du phénanthrène. La comparaison avec les isomères situés en 9 a permis de mettre en évidence certaines particularités, en ce qui concerne les cétones et leurs dérivés azotés. L'atome de carbone 3 se comporte comme un carbone benzénique.

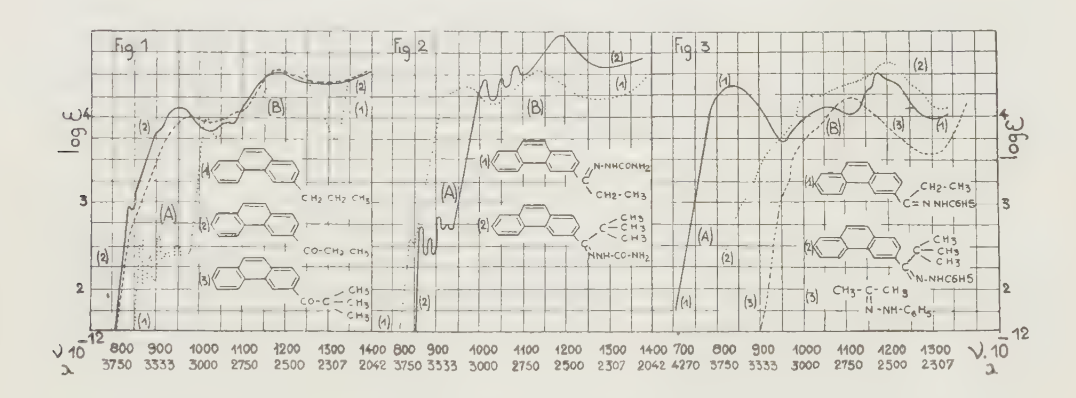
Dans une Note précédente (¹) j'ai exposé l'essentiel des observations faites au cours d'une étude spectrale de quelques dérivés 9-substitués du phénanthrène. Je donnerai ici les principaux résultats relatifs aux dérivés 3-substitués. Comme il était à prévoir, l'introduction des radicaux alcoyles

(¹) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 595.

sur le carbone 3 du phénanthrène produit, comme dans la série 9, un effet spectral très faible qui n'affecte que certains détails de la structure fine.

Il n'en est plus de même lorsque le radical substitué contient un groupe non saturé tel que la fonction cétonique par exemple : les spectres des 3-acylphénanthrènes à radical alcoyle primaire tels que 3-propionylphénanthrène ne contiennent plus aucune des bandes fines qui caractérisent l'hydrocarbure dont ils dérivent. Contrairement à ce que l'on observe pour les dérivés 9-substitués, où une chaîne alcoyle ramifiée suffisait pour faire apparaître la structure fine du groupe (B) du phénanthrène, la courbe de 3-pivalylphénanthrène ne présente plus aucune de ces bandes. Le couplage énergique qui s'exerce entre le noyau et le groupe cétonique n'est pas atténué par l'introduction d'une chaîne ramifiée au voisinage de la fonction. Pour cette raison en opposition avec ce qui se passe dans la série 9-, l'absorption du 3-pivalylphénanthrène diffère à peine de celle du 3-propionylphénanthrène, l'effet stérique de la chaîne ramifiée étant très faible (courbe 2 et 3, *fig.* 1).

En ce qui regarde les dérivés azotés, les oximes et semicarbazones du 3-acyl et du 3-propionylphénanthrène présentent une absorption différente de celle des dérivés 9 correspondants. Leurs courbes sont déplacées vers les grandes longueurs d'ondes, les bandes fines des groupes (A) et (B) ont pratiquement disparu, tandis que l'oxime et la semicarbazone de 3-pivalylphénanthrène présentent à peu près les mêmes absorptions que leurs isomères 9 (courbe 1 et 2, *fig.* 2).



Les différences dans le comportement spectral des dérivés 3-acylés du phénanthrène sont particulièrement intéressantes : dans le cas des oximes et des semicarbazones de la série 9, on n'observe aucune influence mutuelle entre le noyau et la fonction =C=N— et cela indépendamment du degré de ramification du radical alcoyle qui se trouve à son voisinage. Par contre, dans la série 3 le découplage entre le noyau et la fonction n'a lieu qu'en présence d'un radical ramifié.

Pour les phénylhydrazones, on observe le même phénomène. Dans la phénylhydrazone de 3-propionylphénanthrène un couplage énergique s'exerce entre la fonction et le noyau; il se traduit par l'apparition d'une bande intense dans la partie la plus proche du visible et par la suppression de la structure fine (courbe 1 et 2, *fig.* 3).

L'introduction d'un radical ramifié au voisinage de la fonction a pour effet de supprimer le couplage.

En effet, le spectre de la phénylhydrazone de la 3-pivalylphénanthrène (courbe 2, *fig.* 3) est différent de celui de son homologue à chaîne linéaire et se rapproche beaucoup de celui de la phénylhydrazone de l'acétone (courbe 3, *fig.* 3) qui peut être considérée comme l'absorption limite de la fonction phénylhydrazone. Cette absorption masque ici celle du phénanthrène.

En résumé, l'atome de carbone en position 3 du phénanthrène se comporte comme un carbone benzénique. Le découplage complet n'est observé que pour les dérivés azotés ayant au voisinage de leur fonction une chaîne ramifiée.

GÉOGRAPHIE. — *Les dépressions non drainées de la région au nord de Paris.* Note (*) de M. **Claude Bataillon**, présentée par M. Charles Jacob.

L'étude morphologique de la région parisienne révèle une série de formes difficilement attribuables à une érosion tempérée normale : on ne conçoit pas que le ruisselllement relayant un glissement lent des débris superficiels (creeping) et relié au transport fluviatile engendre des dépressions de topographie incertaine, les une dépourvues de drainage, les autres pourvues d'un réseau hydrographique indigent qui ne justifie pas l'établissement de ces formes.

Ces dépressions sont localisées principalement au Nord de Paris : la plus typique se trouve dans la région de Beauchamp, entre la butte de Cormeilles et la Forêt de Montmorency : sur 8 km n'est visible aucune trace de thalweg. Le fait se retrouve au Nord-Est de la Forêt de Montmorency, entre la Butte Montmartre et les Buttes Chaumont, enfin au Nord de la butte de Vaujours-Carnetin.

Ces formes actuelles supposent le déblaiement d'une masse de terrains où le calcaire est peu important, mais où dominent les gypses, les calcaires marneux et les sables, ce qui exclut une désorganisation karstique de l'hydrographie. Elles sont d'ailleurs toujours dominées ou encadrées par des buttes et leur localisation est ainsi liée à la tectonique de la région (1).

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) J. Tricart, *Bull. Assoc. des Géographes Français*, 6 mars 1943, p. 38-45.

L'amorce de la dépression de Beauchamp doit être rapportée à un ruissellement pliocène [2], mais son façonnement revient aux phénomènes de solifluxion : on trouve en effet au Moulin d'Orgemont des coulées de blocs, les blocs calcaires non roulés se mêlant à des blocs de marnes restés entiers, l'ensemble étant entraîné dans une masse de sables et de marnes. On peut faire d'autres observations analogues à la carrière de Bessancourt (départs de coulées). Tous ces matériaux sont accumulés en contre-bas, dans la dépression de Beauchamp elle-même; celle-ci est à peu près plate et les courbes de niveau ne s'y organisent point. Mais la structure interne des dépôts nous reste inconnue, faute de lieu d'observation.

Cette carence peut être atténuée par l'étude du pied Nord des Buttes Chaumont et de la Butte Montmartre, où le remblaiement de dépôts de pente est connu avec quelque précision, les nombreux sondages permettant d'établir le profil de la roche en place comme celui de la surface des dépôts.

Le profil superficiel longitudinal des dépôts est généralement rectiligne ou légèrement convexe (par exemple au Nord des Buttes Chaumont). Mais la topographie de la roche en place présente au pied des buttes des formes concaves, et même parfois une sorte de surcreusement, la pente remontant ensuite. Ce secteur surcreusé dépasse souvent 5 m de profondeur et peut même atteindre plus de 10 m (pied Nord de la Butte Montmartre). En un point (Nord-Nord-Ouest de la Butte Chaumont) deux surcreusements successifs apparaissent. L'importance du phénomène semble en relation avec la rapidité de la pente du versant situé en amont. Il faut insister sur l'accumulation au pied des versants qui atteint, s'il y a surcreusement, 20 m d'épaisseur au pied de la Butte Montmartre, et 15 aux Buttes Chaumont. La puissance du dépôt diminue dès qu'on s'éloigne du versant qui alimente les coulées. La mise en marche de celles-ci est liée à un façonnement des pentes elles-mêmes, puisque les formes de surcreusement ne peuvent appartenir aux versants de vallées pliocènes.

Sur les profils transversaux, les bombements de l'accumulation correspondent aux vallons de la roche en place : c'est dans ces vallons sans doute esquissés antérieurement, que les coulées devaient se concentrer, et leur mouvement ralenti à l'aval, dans les régions subhorizontales, a pu provoquer ces bombements; on trouve ainsi à l'emplacement du port du canal de l'Ourcq à la fois un remblaiement particulièrement important dans un vallon du versant et un surcreusement de ce vallon.

Il nous semble possible d'expliquer ainsi ces régions surcreusées toutes localisées juste au pied des versants : dans la mesure ou l'eau s'infiltre dans la roche en place, c'est au pied du versant que la mise en mouvement

(2) A. CHOLLEY, *Ann. Géographie*, 1943, p. 95, 165, 183; J. TRICART, *loc. cit.*

des matériaux est la plus intense, à la fois à cause de la proximité du « tjäle » ([3]) en climat froid, et à cause de l'alimentation en eau pendant les périodes de dégel.

Le transport ainsi que l'érosion liés à la cryoturbation bénéficient de plus d'une pente encore forte; plus à l'aval celle-ci faiblit, ralentissant à la fois l'érosion et le transport.

La nature des dépôts, décrite aux Buttes Chaumont par R. Soyer ([4]), peut être observée dans la tranchée du canal de l'Ourcq (rive gauche) au lieu dit le Vert Galant, à Vaujours. La coupe de terrain, d'une dizaine de mètres de hauteur, ne montre la roche en place en aucun point. De haut en bas on trouve, après une succession d'horizons blancs et rubéfiés (moins d'un mètre), des masses ocres et vertes, puis des masses sableuses ocres contenant des poches de poudre calcaire blanche (avec lits de marnes vertes), se gonflant et se relevant souvent vers l'aval.

Ainsi les dépressions non drainées au Nord de Paris semblent avoir été déblayées en partie par des coulées de versant, le creusement, d'un type particulier, s'accompagnant d'une accumulation qui fossilise la topographie.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur le tremblement de terre de Malaga, du* 29 *mars* 1954. Note de M. **Nicolas Stoyko**, présentée par M. André Danjon.

La comparaison continue des garde-temps permet de déceler l'influence des tremblements de terres d'une importance suffisante, sur les pendules à balancier, par rapport aux horloges à diapason ou à quartz.

L'enregistrement continu se fait, à l'Observatoire de Paris, sur un cylindre de Belin, entraîné par un courant alternatif à 1000 p/s, produit par un quartz. Ce cylindre dont la circonférence est de 50 cm fait 1 t/s, tandis que l'inscripteur se déplace de 1/600e de millimètre par seconde. La rotation du cylindre se fait normalement même pendant les grandes secousses séismiques, car celles-ci n'ont pratiquement aucune influence sur le quartz. Au contraire, elles ont une influence assez marquée sur les pendules à balancier pour que l'enregistrement les révèle pratiquement, chaque fois que la secousse a quelque importance.

On enregistre actuellement sur le cylindre de comparaison neuf horloges à quartz, deux horloges à diapason et six pendules à balancier. La conservation du temps ne peut donc pas être compromise par les tremblements de terre, vu le nombre des horloges à quartz, mais l'enregistrement permet d'étudier l'influence des séismes sur les pendules à balancier.

([3]) Zone de sol gelé perpétuellement, donc imperméable.

([4]) *Bull. du Museum d'Hist. Nat.*, 1941, p. 353.

Les deux figures, qui représentent deux sections de même enregistrement, montrent nettement l'influence du tremblement de terre de Malaga. A l'arrivée des ondes séismiques, le 29 mars à 6 h 21 m T. U., on note des déplacements brusques des lignes d'inscription, pour les pendules à balancier seules (varia-

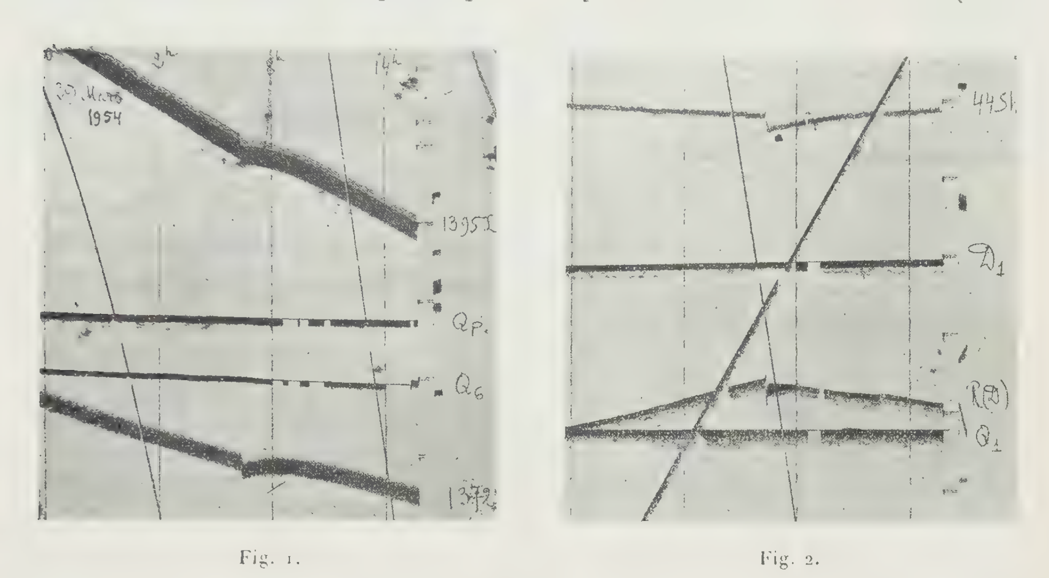


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — *De haut en bas*, pendule 1395 Leroy; quartz Belin Qp et Q_6; pendule 1372 Leroy.

Fig. 2. — *De haut en bas*, pendule 44 Short; diapason Belin D_1; pendule Riefler; quartz Rhode et Schwartz Q_1.

tions de phase ou d'état), atteignant au maximum 0,01 s. De plus, on remarque une variation de pente correspondant au changement de marche dû à la variation de l'amplitude du pendule. Le maximum de la variation instantanée de marche a été de 0,2 s par jour. Comme l'amplitude reprend approximativement sa valeur primitive quelques heures après le choc, la ligne d'inscription est incurvée.

D'après la formule fondamentale du pendule et en appliquant le théorème des chocs, nous trouvons les expressions suivantes pour les variations de la marche et de la phase au moment initial de la perturbation [1] :

$$\Delta m = -\frac{T}{2l} a' J \cos\tau; \qquad \Delta t = \frac{10800}{4\pi^3} \frac{T^2}{l} \frac{J}{a'} \sin\tau,$$

où T est la période du pendule, l sa longueur, a' l'amplitude et τ la phase du balancier au moment initial du choc, J la valeur du déplacement instantané du support du balancier. La résolution des équations précédentes nous permet de déterminer l'amplitude moyenne (a') des pendules et l'impulsion J. On

---

[1] N. STOYKO, *Ann. Franç. de Chronométrie*, 3-4, 1943, p. 181-241.

trouve

$$J = 2374\,\mu, \qquad a' = 85',8.$$

La valeur de l'amplitude ainsi trouvée est en bon accord avec les déterminations précédentes.

La valeur de l'impulsion pour les pendules dont le plan d'oscillation est Est-Ouest est égale à 2157 μ, et pour celles dont le plan est Nord-Sud, égale à 2675 μ. Ainsi, la valeur maximum de l'impulsion est dans la direction de l'épicentre, situé vers le Sud.

SÉISMOLOGIE. — *Sur un nouveau procédé d'enregistrement de l'agitation microséismique.* Note de M. **Pierre Bernard**, présentée par M. Charles Maurain.

On présente les premiers enregistrements des microséismes obtenus à l'aide du balistègre de F. Carbenay, et le montage séismographique qui a permis de les obtenir. Cette méthode peut résoudre le problème pratique de l'utilisation de l'agitation microséismique à la prévision météorologique (en particulier à la prévision de la houle), en raison de la visibilité immédiate de l'inscription obtenue.

Lors d'observations microséismiques temporaires effectuées en février 1947 au Laboratoire National de Radioélectricité, les méthodes d'enregistrements statistiques utilisées dans cet établissement ([1]) avaient paru particulièrement appropriées à la caractérisation de l'agitation microséismique, constituée d'oscillations continuelles d'amplitude variable et de période 4 à 8 s, et le dispositif suivant a été mis au point après de nombreux essais :

1. Le séismographe vertical comporte une bobine de diamètre moyen 6 cm portant 8140 tours de fil émaillé de diamètre 5/100ᵉ de millimètre, mobile dans un champ radial de 3440 gauss, et placée à 49 cm de l'axe d'oscillation du pendule. La longueur réduite de celui-ci étant 13,5 cm, le mouvement de la bobine se trouve, par rapport au mouvement de la masse, multiplié par 3,6 : il en résulte que la tension maxima disponible aux bornes de la bobine pour une oscillation de période 2π s est 1,9 mV par micron d'amplitude du centre d'oscillation.

La période adoptée du séismographe est 9,4 s. En plaçant un condensateur de 4 μF en dérivation sur le circuit de la bobine ([2]), cette période est obtenue avec une période du pendule de 4,9 s, assurant la stabilité de l'équilibre avec le minimum de surveillance, chose importante pour les

---

([1]) F. Carbenay, *Ann. Télécommunic.*, 1, n° 7, 1946, p. 128.

([2]) P. Bernard, *Remarques sur la construction des séismographes à amplificateurs* (*Congrès de l'A. F. A. S.* à Luxembourg, juillet 1953).

applications pratiques. D'autre part, le condensateur réduit dans une très forte proportion les vibrations industrielles.

2. Les bornes du séismographe sont reliées, avec la dérivation d'une résistance d'amortissement convenable, aux bornes d'entrée symétriques d'un amplificateur Philips GM 8002 : on peut ainsi observer les oscillations microséismiques sur l'écran d'un oscillographe cathodique, mais les vibrations industrielles n'ont pu être éliminées que par l'adjonction d'un condensateur de 4 μF entre les deux plaques du 1er étage d'amplification (artifice déjà utilisé par B. Imbert sur son amplificateur à courant continu), et d'un deuxième condensateur de 0,5 μF entre les bornes de sortie. Le gain de l'amplificateur utilisé dans ces conditions a été mesuré à l'aide d'un générateur basse fréquence. Il est, avec la précision usuelle de ces mesures :

Période (s).....	32	16	8	4	2	0,5	0,25	0,06
Gain..........	920	1690	2000	2000	1540	460	150	0

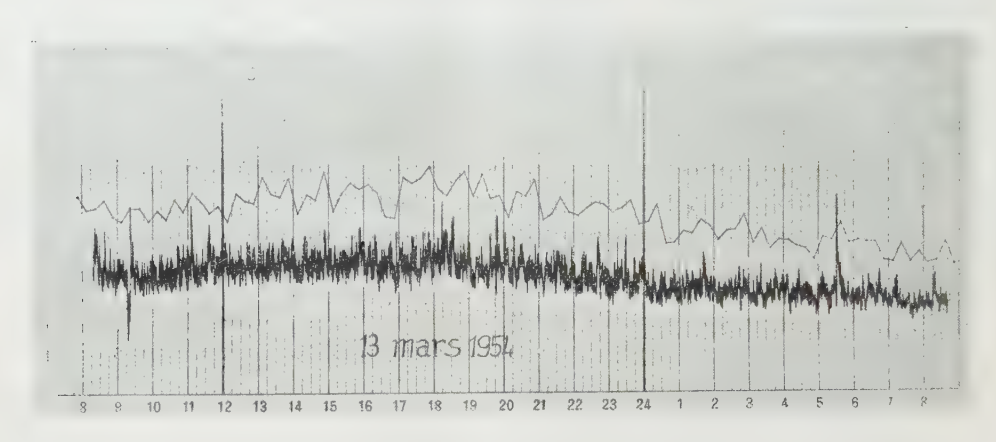
3. L'enregistreur utilisé dans cette première série d'expériences est un balistègre grand modèle de résistance 15 000 Ω et de sensibilité 1 mm/μA [1]. Il est alimenté par un amplificateur à courant continu monté en cascade avec l'amplificateur précédent. La constante de temps de ce deuxième amplificateur améliore le filtrage des vibrations parasites et amplifie davantage les ondes de grande période que celles à courte période. L'ensemble des deux amplificateurs donne, pour une tension d'entrée de 1 mV, un courant de sortie de 180 μA à la période 4 s, et 240 μA à la période 8 s.

En conséquence, l'amortissement du séismographe a été réglé à 0,29; sa réponse à des ondes sinusoïdales de 8 s est alors 1,50 fois plus grande que pour des ondes de 4 s, de sorte que l'amplification du montage devient pratiquement proportionnelle à la période; elle est appliquée à la dérivée du déplacement du sol par rapport au temps : le courant maximum obtenu peut donc être considéré dans le domaine des microséismes comme proportionnel à l'amplitude de ce déplacement, indépendamment de la période.

4. Le courant obtenu étant alternatif avec la période des microséismes serait sans action sur le balistègre qui est un galvanomètre très amorti. Il est redressé par quatre diodes à cristal montées en pont. La présence de ce redresseur, essentielle à la réalisation du mode d'enregistrement recherché, en conditionne également les moyens : d'une part la sensibilité d'un redresseur ne peut descendre au-dessous d'une fraction de volt, et l'on ne peut employer, comme un essai préliminaire me l'avait montré, un galvanomètre à enregistrement photographique sans amplificateur, car le courant à grande période ne pourrait pas être redressé; d'autre part une rigoureuse stabilité du zéro est nécessaire à la sortie de l'amplificateur

pour qu'un courant continu ne vienne pas se superposer aux oscillations redressées du phénomène étudié.

5. La figure représente un enregistrement de 24 h. Un séismographe faux-Galitzine normal ([3]) a fonctionné à côté de l'appareil décrit ci-dessus, ce qui a permis de vérifier que l'inscription du balistègre traduisait fidè-



lement les variations d'intensité de l'agitation : l'amplitude maxima de celle-ci a été mesurée dans chaque quart d'heure du séismogramme et portée sur le graphique au-dessus de la courbe du balistègre. On peut constater que le maximum de l'agitation a bien lieu simultanément sur les deux enregistrements, et que le sens de sa variation est le même.

SÉISMOLOGIE. — *Le séisme « profond » du 29 mars 1954 en Espagne.* Note de MM. **Jean-Pierre Rothé**, **Jean Mary** et **Élie Peterschmitt**, présentée par M. Charles Maurain.

Une secousse séismique très violente (de magnitude probablement voisine de 7) a été enregistrée en Europe le 29 mars 1954 à partir de 6 h 17 mn (T. M. G.). Originaire du Sud de la péninsule ibérique, cette secousse présente des caractéristiques inaccoutumées : ondes P et ondes S de grande amplitude, ondes superficielles à peu près absentes, pas ou peu de dégâts; une aire macroséismique vaste — la secousse est ressentie de Madrid à Casablanca, villes séparées par plus de 800 km — impossibilité de localiser un épicentre en se basant sur les distances déduites, pour une profondeur de foyer normale, des différences des temps d'arrivée des ondes P et des ondes S aux stations. Ces caractéristiques conduisent à penser que le foyer de ce séisme est situé à grande profondeur.

([3]) G. Grenet et J. Coulomb, *Ann. Phys.*, 11e série, 3, 1935, p. 332.

Grâce à la collaboration de très nombreuses stations séismologiques européennes, le Bureau Central International de Séismologie de Strasbourg était en mesure de procéder dès le 30 mars à une détermination de l'épicentre.

Afin d'éviter toute erreur due à la profondeur probablement grande du foyer, nous avons cherché à calculer l'épicentre en utilisant des groupes de stations auxquelles les ondes P étaient parvenues à peu près en même temps : Tortosa (6 h 18 mn 40 s), Averroes (6 h 18 mn 40,5 s), Lisbonne (6 h 18 mn 41,8 s) et Alger (6 h 18 mn 43 s); Uccle (6 h 20 mn 13 s), Stuttgart (6 h 20 mn 14 s) et Messine (6 h 20 mn 14,5 s); Tamanrasset (6 h 20 mn 27,1 s) et Dublin (6 h 20 mn 28 s). Les coordonnées de l'épicentre ainsi déterminé sont : 36°9 N, 3°3 W. C'est un point situé dans le Sud de l'Espagne sous la Sierra Nevada, au voisinage de la côte méditerranéenne.

La recherche de l'heure origine du déclenchement du choc conduit, en utilisant les tables de temps de propagation calculées par MM. Gutenberg et Richter et par Sir Harold Jeffreys, à attribuer à ce foyer la profondeur considérable de 500 à 600 km. De fait, à la station de Cartuja-Granada, à 30 km seulement de l'épicentre, les ondes P sont arrivées au bout de 71 s si l'on considère l'heure origine (6 h 17 mn 9 s) calculée d'après les enregistrements obtenus dans les stations plus éloignées; par ailleurs, au voisinage de l'épicentre, malgré la « magnitude » élevée du séisme, l'intensité macroséismique n'a pas, d'après les premiers renseignements, dépassé le degré 5.

C'est la première fois qu'un foyer « profond » est localisé en dehors du cercle séismique circumpacifique. On ne connaissait jusqu'ici dans le bassin méditerranéen que quelques foyers « intermédiaires » (profondeur comprise entre 100 et 300 km) : îles Lipari, coude des Carpathes à Vrancea, Chypre, Rhodes; on n'y connaissait aucun foyer « profond » (profondeur supérieure à 300 km).

Ainsi la géographie séismologique est encore susceptible de réserver des surprises et l'intervalle de temps — 50 années — pour lequel nous disposons actuellement d'observations détaillées demeure trop court comparé à la périodicité de certains des grands phénomènes séismiques.

L'interprétation de la cause du séisme du 29 mars 1954 est encore prématurée et une étude plus complète s'impose. On notera seulement la position du foyer dans la concavité de l'arc structural formé par la Cordillère Bétique et le Rif, position analogue à celles qu'occupent dans la concavité de l'arc des Apennins-Sicile et de l'arc des Carpathes les foyers intermédiaires cités plus haut. Ces faits montrent une fois de plus que les accidents géologiques de surface se prolongent en réalité jusqu'à des profondeurs considérables.

CHIMIE AGRICOLE. — *Définition au moyen d'isotopes de* P_2O_5 *assimilable du sol et des engrais.* Note de M. **Georges Barbier** et M[me] **Michel Lesaint**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans une Note antérieure (1), l'un de nous a montré que les ions PO_4 retenus par les colloïdes du sol, du moins une fraction importante d'entre eux, demeurent soumis à de petits mouvements en toutes directions (autodiffusion, équilibres cinétiques avec la phase aqueuse). En conséquence, ils doivent se mélanger avec ceux d'un phosphate soluble ajouté. Si l'on a introduit dans le système la variété isotopique $^{32}PO_4$, l'application du principe fondamental de l'emploi des isotopes permet de déterminer, une fois l'homogénéité atteinte, la masse des ions PO_4 du sol ayant participé au mélange

$$\frac{r}{R} = \frac{m}{M_r + M_i}.$$

R, radioactivité introduite; M_r et M_i, masses de P_2O_5 ajouté (radioactif) et de P_2O_5 autodiffusible préexistant (inactif); r et m, radioactivité et masse de P_2O_5 présentes dans une portion quelconque du mélange homogène. La fraction aliquote r/R, dans laquelle on dose chimiquement m, peut être, par exemple, soit le centrifugat d'une suspension aqueuse agitée au laboratoire, soit une plante ou une fraction de plante.

Dans des vases de culture, on a intimement mélangé avec 1 kg de terre une poudre de phosphate potassique neutre radioactif ($M_r = 50$ mg P_2O_5). Le sol renferme par kilogramme 54 mg P_2O_5 autodiffusible (M_i) déterminé au laboratoire après 2 jours (53,5) et 4 jours (54,5) d'agitation d'une suspension aqueuse. Après culture de tomates, on a dosé r et m dans les parties aériennes à quatre stades différents de la végétation.

Nombre des plantes.	Age (jours).	mg P_2O_5 dans les plantes (m).	$\frac{R}{r} \times 100$.	mg P_2O_5 assimilable, engrais compris ($M_r + M_i$). Dosage par la plante.	Dosage par l'eau au laboratoire.
17	19	9,9	8,0	124	
13	30	11,7	11,7	100	50 + 54 = 104
9	40	14,3	14,2	101	
5	48	21,1	21,1	100	

La somme $M_r + M_i$ déterminée en fonction des données expérimentales r, R et m concorde sensiblement, sauf au début, avec celle déterminée au laboratoire

(1) *Comptes rendus*, 232, 1952, p. 1372.

par agitation dans l'eau. O. Gunnarsson et L. Fredriksson ont déjà constaté la même concordance pour quatre sols différents dans des orges à maturité [2].

Dans un autre série de vases, l'engrais a été intimement mélangé à une fraction du sol (0,35 kg sur 1 kg), et celle-ci a été localisée en deux couches horizontales délimitées par des toiles métalliques (compartiments E, le reste du sol étant désigné par SE). D'après l'expérience précédente, nous pouvons considérer que E et SE renferment respectivement : $50 + (54 \times 0,35)$, et $(54 \times 0,65)$ mg P_2O_5 *assimilable*, (rapport $= 1,96$) avec une concentration 3,6 fois plus grande en E qu'en SE.

Nombre des plantes.	Age (jours).	mg P_2O_5 dans les plantes. — (m).	Originaire de E.	Originaire de SE.	Rapport des deux nombres précédents.	Radioactivité excrétée en SE par jour % de r moyen.
17.............	19	12,7	11,6	1,1	10,5	1,8
13.............	30	16,9	14,6	2,3	6,4	4,3
9.............	40	23,2	21,0	2,2	9,6	1,85

Après récolte, nous avons constaté qu'une importante radioactivité a été transportée par les plantes de E dans la terre de SE (dernière colonne du tableau; on a tenu compte de la légère diffusion dans des pots témoins sans culture). Ces échanges isotopiques entre racines et milieu rendent impossible la détermination exacte des masses de P_2O_5 réellement fournies par E et SE [3]. Néanmoins, étant donné que le rapport dans la plante de P_2O_5 originaire de E à P_2O_5 originaire de SE est toujours nettement supérieur (3 à 5 fois) au rapport des masses initialement présentes dans les deux compartiments (1,96), on doit en conclure que le compartiment E a cédé proportionnellement beaucoup plus de P_2O_5 que SE.

Conclusion. — 1° Il est possible de définir, au moyen d'isotopes, une masse de P_2O_5 du sol dont tous les ions PO_4 ont les mêmes chances de venir frapper la paroi des racines, ou de faire une incursion dans la plante pour retourner dans le sol, ou se retrouver dans les plantes à la récolte. Ils ont en outre la même probabilité d'être assimilés que ceux d'un phosphate soluble intimement mélangé au sol considéré. Leur masse est très supérieure à celle qui se trouve finalement assimilée.

2° Dans le cas d'un engrais soluble localisé, l'emploi d'isotopes a confirmé des observations antérieures [4], à savoir que la plante s'alimente proportionnellement davantage sur les compartiments à engrais, et qu'elle tend ainsi à niveler le potentiel phosphorique, c'est-à-dire à homogénéiser le milieu quant à la concentration des ions PO_4, (de même qu'elle tend à l'homogénéiser quant

(2) *Preprint Isotope Techniques Conference*, Oxford, juillet 1951.

(3) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 126.

(4) *C. R. Ac. Agric.*, 32, 1946, p. 89-92.

aux marques d'origine). Elle tend ainsi à faire disparaître la cause (excès local de concentration) qui favorise son alimentation. C'est là la seule raison plausible pour laquelle une fumure phosphatée à dose normale n'exerce pas d'arrière action notable.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Sur la forme du cerveau de l'Éléphant* (Loxodonta africana *Blum.*), *au cours de la vie prénatale*. Note de Mlle **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

L'évolution ontogénique du cerveau de l'Éléphant était tout à fait inconnue. Les recherches que j'ai poursuivies, au Musée de Tervueren (Belgique) ([1]) et à l'Institut Tornblad d'Embryologie comparée de l'Université de Lund (Suède) ([2]), m'ont permis d'établir, en particulier, les faits suivants :

1. *Au début du développement fœtal* (stade 1), le cerveau (télencéphale) de l'Éléphant d'Afrique (*Loxodonta africana* Blum.) est très allongé et très surbaissé, morphologie qui contraste avec celle du cerveau de l'adulte, court et élevé, et aussi avec ce que nous savons de l'embryogénie des autres Mammifères, dont le cerveau, au début de l'évolution, est toujours plus ou moins subsphérique.

2. *Dans les stades fœtaux plus avancés* (2 et 3 : milieu de la gestation, 10 mois, et cours de la deuxième année), le cerveau augmente beaucoup de largeur et de la hauteur, par rapport à sa longueur, surtout en raison de la flexion, tardive, il est vrai, mais de plus en plus accusée, des hémisphères.

	Stade 1.	Stade 2.	Stade 3.
$I=\dfrac{La\times 100}{L}$	80	114,6	127,6

3. *Le stade adulte* ([3]), dans l'ensemble, ne diffère du stade fœtal avancé que par la flexion, un peu plus accusée encore, des hémisphères

$$I=\frac{La\times 100}{L}=130,9;$$

le cerveau, large et élevé, possède, alors, un lobe frontal et un lobe temporal très marqués.

Au point de vue de la forme du cerveau, au cours du développement, ce qu'il y a de fort particulier, chez l'Éléphant, comme j'ai déjà eu l'occasion de le souligner, ici même ([4]), c'est que la flexion considérable du télencéphale commence très tard (vers le milieu de la gestation), alors que, chez les Primates

([1]) M. Friant, *Revue Zool. Bot. africaines*, Tervueren, 38, 1944, p. 75.

([2]) M. Friant, *Kungl. Fysiografisc Sällskapets Handlingar*, Lund, 62, 1952, p. 1.

([3]) M. Friant, *Annales Soc. roy. Zool. Belgique*, 82, 1951, p. 51.

([4]) M. Friant, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2137.

(l'Homme surtout), les Pinnipèdes, les Cétacés, parmi les Mammifères dont l'adulte possède un cerveau subsphérique, le reploiement est extrêmement précoce.

Ce développement cérébral si particulier ne peut s'interpréter que par la morphologie de la tête et du crâne, au cours de la vie prénatale.

Le très jeune fœtus d'Éléphant ([5]) possède une tête assez allongée, ressemblant, en quelque mesure, à celle du *Mœritherium* oligocène.

Dans les stades suivants, la tête (et, par suite l'ébauche du crâne) se raccourcit, rappelant celle des Mastodontes miocènes.

Enfin, près de la naissance, elle tend vers la brièveté et la hauteur exceptionnelles qu'elle atteint chez l'Éléphant adulte.

En corrélation avec cette morphologie de la tête et du crâne, le cerveau fœtal tend progressivement, bien qu'assez tard, vers la forme subsphérique.

Tête, crâne et cerveau des Proboscidiens actuels présentent donc, au cours du développement individuel, des transformations quelque peu comparables à celles qu'on observe au cours de l'évolution phylogénique de ce groupe mammalien étrange.

PHYSIOLOGIE. — *Étude de l'action narcobiotique sur les radicelles de plantes.* Note de MM. **Philippe Decourt**, **Georges Anguera** et **Guy Deysson**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude de l'action narcobiotique sur les radicelles des plantes donne des résultats analogues à ceux qui ont été obtenus sur d'autres matériels biologiques; elle constitue un nouveau test de mesure, particulièrement simple, de cette action pharmacodynamique particulière. Celle-ci se traduit par une inhibition de l'activité mitotique qui porte sur toutes les phases de la mitose.

Les études entreprises par l'un de nous ont permis d'aboutir à un nouveau type d'action pharmacodynamique : l'action narcobiotique ([1]). Des tests permettant d'en mesurer l'intensité ont été établis par deux d'entre nous, en partie en collaboration avec R. Grenat et R. Gastal, sur des Infusoires ([2]), sur des œufs d'Oursin ([3]), sur des Bactéries ([4]), sur des Fungi ([5]), ([6]), sur des Procordés (Ascidies) et sur des Poissons (*Gambusia affinis*) ([5]), ([7]).

([5]) M. Friant, *Bull. Soc. Zool. France*, 62, 1937, p. 139.

([1]) Ph. Decourt, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1195.
([2]) Ph. Decourt et G. Anguera, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1445.
([3]) Ph. Decourt, G. Anguera et R. Grenat, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2268.
([4]) Ph. Decourt, R. Gastal et R. Grenat, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1109.
([5]) Ph. Decourt, *Thérapie*, 1953, n° 6, p. 846-888.
([6]) G. Anguera, *Thèse Doct. Médec.*, Paris, 1954.
([7]) Ph. Decourt, G. Anguera et R. Grenat, *Soc. path. comparée*, 12 janvier 1954 (in *Rev. Path. Génér. et Comp.*, 1954, n° 655, p. 351).

Au cours d'expériences précédentes il avait été constaté que la chlorpromazine peut inhiber la germination des graines de *Lepidium sativum* à partir d'une concentration voisine de 1 pour 40 000 [1]. Les études que nous rapportons aujourd'hui ont été effectuées sur des plantules de *Pisum sativum* L et des racines de bulbes d'*Allium cepa* L, avec une technique expérimentale déjà utilisée par l'un de nous pour l'étude des phénomènes de narcose en cytologie végétale [8].

Les expériences réalisées nous ont permis de constater que la chlorpromazine est, comme sur les autres matériels biologiques, le corps le plus actif. Avec cette amine dérivée de la phénothiazine, on ne trouve pas d'action à la concentration de 10^{-5}, mais une inhibition nette de la division cellulaire apparaît en moins de 24 h à la concentration de 2.10^{-5}. La mort cellulaire est produite en moins de 24 h à la concentration de 10^{-4}.

L'action exercée consiste en une disparition progressive des mitoses sans qu'on observe d'accumulation transitoire d'un stade particulier, ni de figures mitotiques anormales. Il faut insister particulièrement ici sur le fait que la chlorpromazine est dépourvue de propriétés mitoclasiques, ce qui constitue un nouvel argument à l'appui de l'idée que la théorie narcotique de la mitoclasie n'a qu'une valeur très limitée. L'action est plutôt du type « mitostatique » mais n'est réversible que lorsque l'activité mitotique est réduite : lorsque les cinèses ont totalement disparu, nous n'avons jamais réussi à obtenir une reprise de l'activité après interruption du traitement. Les racines de bulbes d'Oignon se montrent légèrement plus sensibles que les racines de Pois.

Conformément à ce que nous avions observé antérieurement [1], le corps le plus actif avec la chlorpromazine est un dérivé très voisin, le chlorhydrate de chloro-3 (diéthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine : les concentrations actives sont pratiquement les mêmes, mais ce dernier corps a la particularité de provoquer une forte contraction des chromosomes et la formation de quelques stathmocinèses avant la disparition complète des mitoses.

Nous avons aussi étudié l'intensité de l'action narcobiotique de plusieurs « récepto-neurergiques » dont la spécificité d'action sur les récepteurs des cellules effectrices est très différente (antihistaminiques, « adrénolytiques »), et qui appartiennent à plusieurs séries chimiques très différentes. Nous avons constaté que l'intensité de l'action sur les radicelles des plantes varie de la même façon que sur les autres matériels biologiques étudiés antérieurement. Plus particulièrement intéressante est la comparaison de l'intensité d'action d' « adrénolytiques » appartenant à la série des benzodioxans, avec celle de la chlorpromazine qui possède une action

---

[8] G. Deysson, *Thèse Doct. Pharm.* (État), Paris, 1948.

« adrénolytique » égale. Comme sur les autres tests on constate que les benzodioxans possèdent une action narcobiotique relativement importante, mais néanmoins beaucoup plus faible que celle de la chlorpromazine : la mort cellulaire en moins de 24 h est obtenue à la concentration de 10^{-2}, mais l'action est nulle à la concentration de 10^{-3}. Ceci confirme que l'efficacité thérapeutique particulière de la chlorpromazine correspond à la remarquable puissance de son action narcobiotique et non à son action « adrénolytique ».

La mesure de l'action narcobiotique sur les radicelles des plantes constitue un nouveau test; grâce à sa simplicité elle pourra faciliter le premier triage des corps pour la recherche de cette action pharmacodynamique particulière.

Le détail des expériences sera publié prochainement dans un autre travail [9].

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Au sujet de l'existence d'une convergence binoculaire nocturne.* Note (*) de M. **Alexandre Ivanoff** et Mlle **Clotilde Bourdy**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude de la convergence binoculaire en vision nocturne montre qu'aux faibles luminances la convergence tend vers une valeur limite. Ce phénomène pourrait expliquer l'existence de la « presbytie nocturne », qui serait en fait un manque de convergence ainsi que celle de la « myopie nocturne », qui serait due à une augmentation de la convergence du cristallin consécutive à la convergence binoculaire nocturne.

Nous avons étudié, par une méthode qui sera exposée par ailleurs [1], la convergence binoculaire de sept observateurs, la luminance du test variant de 1 à 10^{-6} nits. Le tableau ci-après fournit les résultats obtenus, le test étant disposé d'une part à 20 cm des yeux et d'autre part à 1,50 m. La convergence est indiquée en angles métriques, ou, si l'on veut, en dioptries (c'est l'inverse de la distance du point de convergence en mètres), positivement lorsque le point de convergence est situé devant les yeux du sujet (ce qui est le cas dans toutes nos mesures). Pour chaque observateur, on a indiqué la valeur de son amétropie en vision diurne (comptée négativement pour les hypermétropes, afin de garder la même convention de signe que pour la convergence), ainsi que celle de son hétérophorie telle que mesurée à la baguette de Maddox.

On voit qu'aux luminances inférieures à 10^{-2} ou 10^{-3} nits, la convergence tend rapidement vers une valeur limite atteinte à 10^{-6} nits (c'est-

(9) A paraître in *Rev. Path. Génér. et Comp.*

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) Aux *Annales d'Optique Oculaire.*

à-dire pratiquement dans l'obscurité totale), et indépendante évidemment de la distance du test, aux erreurs de mesure près. Cette valeur limite de la convergence ne semble avoir de rapport direct ni avec l'hétérophorie du sujet telle que mesurée à la baguette de Maddox, ni avec son amétropie en vision diurne. On remarquera toutefois que pour les cinq sujets non hypermétropes elle est comprise entre 1,7 et 2,1 dioptries, tandis que pour les hypermétropes elle semble être d'autant plus faible que l'hypermétropie est plus grande.

	Test à 20 cm (5 d).							Test à 1,5 m (0,7 d).						
Luminance du test (en nits)..	1.	10^{-1}.	10^{-2}.	10^{-3}.	10^{-4}.	10^{-5}.	10^{-6}.	10^{-6}.	10^{-5}.	10^{-4}.	10^{-3}.	10^{-2}.	10^{-1}.	1.
Observateur J. C. OD (170° — 1,50) — 2,25 OG (180° — 1,25) — 3,0 1° d exo	4,8	4,6	4,2	3,3	1,7	0,5	0,1	0,1	0,2	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7
Observateur A. I. OD (20° + 0,50) — 1,0 OG (160° + 0,50) — 1,0 eso < 0,5° d	4,9	4,9	4,9	4,8	3,0	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Observateur C. B. OD (180° — 1,25) + 0,25 OG (115° — 0,25) plan 1° d eso	4,7	4,6	4,0	3,2	2,5	1,8	1,8	1,5	1,2	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8
Observateur R. B. OD (90° + 0,50) — 1,0 OG (90° + 0,50) — 0,75 0,5° d exo	4,8	4,5	4,2	3,9	3,1	2,3	1,7	1,6	1,2	1,0	0,8	0,9	0,7	0,7
Observateur R. C. OD (85° — 0,50) + 2,50 OG (97° — 0,62) + 2,75 1° d exo	5,0	5,0	5,0	4,7	3,8	2,1	1,9	1,8	1,6	1,0	0,9	0,8	0,8	0,8
Observateur L. V. ODG plan eso < 0,5° d	4,8	4,9	4,7	4,8	4,7	3,9	2,0	2,0	1,8	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0
Observateur M. A. OD (90° — 0,25) plan OG plan eso < 0,5° d	4,6	4,5	4,3	4,0	3,9	2,2	2,1	2,1	1,8	1,3	0,9	0,9	0,7	0,8

Étant donnée la forte synergie existant entre la convergence et l'accommodation (la première commandant vraisemblablement la seconde), ce comportement de la convergence binoculaire aux faibles niveaux pourrait expliquer d'une part la « presbytie nocturne » (signalée dès 1944) comme étant un manque d'accommodation dû à un manque de convergence,

et d'autre part la « myopie nocturne », comme étant une augmentation de la convergence du cristallin (²) consécutive à la convergence binoculaire nocturne.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action féminisante partielle du propionate de testostérone chez* Xenopus lœvis *Daud.* Note de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Maurice Caullery.

Dans le but d'analyser le mécanisme de certains effets paradoxaux des hormones sexuelles dans la différenciation du sexe chez les Amphibiens, nous avons éprouvé le propionate de testostérone chez un Anoure inférieur : *Xenopus lœvis* Daudin (famille des *Pipidæ*). L'hormone mâle, administrée en solution hydroalcoolique, est ajoutée pendant toute la vie larvaire à l'eau des bacs d'élevage, à la concentration de 600 γ/l d'eau; celle-ci et l'hormone sont renouvelées tous les trois jours. La densité des élevages est établie, d'abord à raison de 10 têtards pour 1 l d'eau, puis de 5 têtards pour 1 l. Taille initiale des têtards : 15 mm. Durée moyenne de la vie larvaire : 3 à 4 mois. La métamorphose est, en effet, assez étalée dans le temps et, pour limiter la mortalité au cours de cette période sensible, il est nécessaire de faire passer en eau normale les têtards, dès que les bras sortent de la cavité branchiale; 21 têtards ont atteint ou dépassé ce stade. Un premier lot de 9 animaux fut autopsié dans le mois qui suivit la transformation, un second lot de 12 animaux à l'âge de 14 et 15 mois.

Les Xenopus utilisés appartiennent à une race différenciée, à *sex-ratio* normale : une série de témoins élevés donne 5 femelles : 6 mâles.

Résultats. — L'examen, à la métamorphose, est, à première vue, surprenant. Immédiatement en arrière des lobes caractéristiques du corps adipeux, on observe, au lieu où normalement se développe la gonade, de part et d'autre du mésentère, une crête basse, parfois irrégulièrement gonflée par le développement de tissu adipeux. Une série de petits lobules arrondis de tissu germinal forme une série de bourgeons et l'ensemble a un aspect moniliforme irrégulier. Chaque lobule est faiblement développé; son épaisseur est de l'ordre de 500 μ, avec des variantes. Parfois, il reste d'un côté, deux à trois lobules seulement. Au total, le volume de ce qui représente la gonade est très déficient par rapport aux témoins. Ceci traduit un développement fortement inhibé, avec extension partiellement compensatrice de tissu adipeux. Cette situation est confirmée par l'examen

(²) J. M. Otero a effectivement montré en 1951 (*J. Opt. Soc. Amer.*, 41, 942) que le cristallin prend dans l'obscurité une forme correspondant en moyenne à 1,2 d d'accommodation, ce qui s'accorderait bien avec une convergence voisine de 2 d, la liaison « accommodation-convergence » étant assez élastique.

histologique. Chaque lobule est un élément de gonade peu évoluée. Dans six cas, il s'agissait de tissu ovarien avec nids d'ovogonies en préméiose et d'auxocytes. On trouve une poche ovarienne irrégulière et faiblement développée. Dans trois cas, le cortex ovarien enserrait un axe compact de tissu médullaire. On peut interpréter ces figures comme des structures intersexuées. A la suite de ces observations, le reste des animaux traités fut élevé jusqu'à l'âge de 14 à 15 mois. A l'autopsie de ce lot, nous trouvons : 6 femelles, 4 mâles et 2 intersexués. Les uns et les autres sont très particuliers. Chez les femelles, l'ovaire se présente comme une série de digitations, souvent très pédiculées à la base et longues de plusieurs centimètres : il s'agit évidemment des lobules observés à la métamorphose et dont chacun s'est développé isolément. Chez les mâles, la gonade est irrégulière, le testicule pouvant être divisé en deux ou trois éléments jointifs. Enfin, l'un des intersexués montrait une série de lobes de tissu ovarien pur et, au milieu, un gros nodule testiculaire. Le second intersexué se présentait macroscopiquement comme un testicule plurilobé. Mais, en coupe, on trouve, au sein des ampoules, en pleine spermatogénèse, une masse d'auxocytes semés irrégulièrement, par groupes de quelques unités, ou franchement isolés.

Que conclure de ces résultats ? En premier lieu, il est clair qu'une inhibition généralisée du développement des gonades s'est manifestée chez tous les animaux jusqu'à la métamorphose, avec féminisation plus ou moins poussée du vestige gonadal restant. Par la suite, après cessation du traitement hormonal, les bourgeons vestigiaux de tissu germinal évoluent lentement, sans manifester aucune régulation dans les zones où la gonadogénèse fut abortive. Ce sont ces bourgeons qui donnent naissance aux lobes ovariens laciniés (6 animaux), aux testicules multiples et aux formations intersexuées. Dans ces deux derniers cas (6 animaux), il s'agit, selon toute vraisemblance, de mâles génétiques, qui ont fait un retour plus ou moins poussé vers le sexe mâle. Ajoutons que, dans une autre expérience, nous avions constaté, comme E. Witschi et Allison (¹), que l'hormone mâle provoquait, immédiatement après la métamorphose, le développement, chez tous les animaux traités, d'une callosité caractéristique sur les bras, preuve que, sur ce territoire, l'action androgène est pure et très active.

Les résultats obtenus montrent que l'hormone mâle manifeste au niveau de la gonade, chez *Xenopus*, un effet de type paradoxal ménagé, qui rappelle, à l'ampleur près, celui qui est connu chez les Urodèles. Il n'est pas sans intérêt de rappeler que le Xénope, comme les Urodèles, réagit d'une manière identique par une féminisation directe et totale à l'hormone femelle (¹), (²).

(¹) *Anat. Rec.*, 108-abst., 1950, p. 590.

(²) L. GALLIEN, *Arch. Anat. micr.*, 39, 1950, p. 337; *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1565.

RADIOBIOLOGIE. — *Restauration par la catalase chez une bactérie lysogène irradiée. Production de bactériophage.* Note (*) de M. **Branimir Miletić**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La « restauration par la catalase » se manifeste, chez une bactérie lysogène irradiée, en augmentant les nombres non seulement des cellules survivantes (colonies bactériennes), mais aussi des complexes productifs survivants (clones de virus). On l'observe après action des rayons ultraviolets et des rayons X.

Les études effectuées sur la restauration par la catalase (C. R.) de bactéries irradiées, montrent que ce phénomène semble se manifester seulement chez les lysogènes ([1]). Une observation récente ([2]) peut expliquer cette particularité : les bactéries dans lesquelles un virus se multiplie (complexes) sont particulièrement sensibles à l'action toxique des hydroperoxydes organiques (h. p. o. x.). Or, on sait que : *a*. l'irradiation ultraviolette ou X produit des h. p. o. x. au sein du protoplasme bactérien; *b*. l'action toxique de ces substances est contrecarrée par la catalase; *c*. l'irradiation des bactéries lysogènes, dans des conditions appropriées, les « induit », c'est-à-dire les transforme en complexes ([3]). On comprend alors que la C. R. soit la manifestation inverse de l'action toxique des h. p. o. x. sur les complexes obtenus par irradiation de bactéries lysogènes. Comme cette action intéresse aussi bien l'aptitude des complexes à former du virus que la capacité de la cellule hôte à se diviser ([2]), la C. R. doit se manifester, après ensemencement de la culture traitée, par l'augmentation des nombres non seulement des colonies bactériennes, ainsi qu'on l'a constaté jusqu'ici ([1]), mais aussi des centres producteurs de virus. L'expérience suivante vérifie ce point particulier :

Une culture de *E. coli* lysogène K-12, en fin de croissance dans le milieu synthétique 56, est diluée 2 000 fois en tampon puis soumise à une forte dose, 2 200 ergs.mm^{-2} environ, de rayons ultraviolets (λ : 2 537 Å). La culture est alors diluée 100 fois, puis incubée en milieu 56 à 37°, avec et sans catalase. Après 40 mn, on ensemence sur gélose au bouillon avec un excès de bactéries K-12S, sensibles au phage λ produit par K-12. Après incubation, on dénombre les complexes producteurs de phage par les plages claires obtenues (il est important d'ajouter la souche K-12S le plus tard possible car elle apporte de la catalase avec elle). Les résultats fournis par six expériences sont les suivants :

(*) Séance du 29 mars 1954.

([1]) R. Latarjet, L. R. Caldas, B. Miletic et P. Morenne, *Brit. J. Radiol.*, 27, 1954, p. 54.

([2]) R. Latarjet et B. Miletic, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 205.

([3]) A. Lwoff, L. Siminovitch et N. Kjeldgaard, *Ann. Inst. Pasteur*, 79, 1950, p. 815.

C. R. de K-12 *irradié avec les rayons ultraviolets.*

Expérience n°.	Nombre de cellules ensemencées.	Nombre de plages sans catalase.	Nombre de plages avec catalase.
1	1 800	26	61
		27	72
2	1 000	7	12
		10	20
3	4 900	400	660
		403	661
4	1 400	252	356
5	3 600	204	486
6	2 080	52	114

Cette augmentation du nombre des plages n'est pas due à l'action d'un hypothétique métabolite favorisant la croissance du virus, introduit par l'extrait impur contenant la catalase. En effet cette augmentation disparaît, lors d'un chauffage à 60°, en même temps que l'activité enzymatique de l'extrait.

On sait qu'à l'instar des rayons ultraviolets les rayons X sont puissamment inducteurs ([4]), et qu'ils produisent des h. p. o. x. dans le protoplasme cellulaire. En conséquence on devrait observer la même C. R. des complexes productifs après irradiation avec une forte dose de rayons X. C'est bien ce que montre l'expérience, conduite comme la précédente, avec une dose de 40 000 r :

C. R. de K-12 *irradié avec les rayons* X.

Expérience n°.	Nombre de cellules ensemencées.	Nombre de plages sans catalase.	Nombre de plages avec catalase.
1	1 300	89	216
		80	210
2	4 900	306	542
		306	507

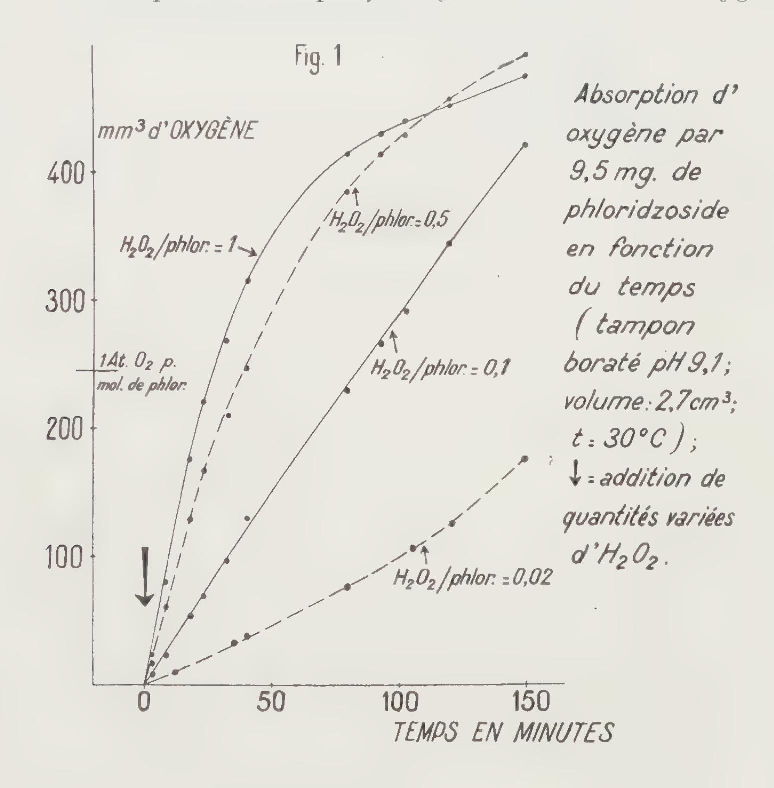
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'oxydation du phloridzoside induite par l'eau oxygénée; formation intermédiaire d'un corps réducteur autoxydable.* Note de M. **Joseph Neumann**, M[elle] **Geneviève Lehongre** et M. **Jean Lavollay**, présentée par M. Maurice Javillier.

A l'abri de l'air, H_2O_2 oxyde le phloridzoside en milieu alcalin en donnant une substance réductrice autoxydable. En présence d'air, cette substance absorbe de l'oxygène et donne un produit rouge déjà décrit. Une petite proportion de H_2O_2 suffisant à assurer l'autoxydation du phloridzoside, il est probable que l'autoxydation de la substance réductrice régénère l'eau oxygénée.

([4]) R. Latarjet, *Ann. Inst. Pasteur*, **81**, 1951, p. 389,

L'oxydabilité du phloridzoside par l'oxygène moléculaire ne paraît pas avoir été étudiée depuis le travail de Stass ([1]). Son oxydabilité par H_2O_2 en milieu alcalin a fait l'objet d'une publication antérieure dans laquelle nous avons décrit la formation d'un produit d'oxydation rouge ([2]).

Nous avons trouvé, depuis, que la couleur rouge prise par une solution alcaline de phloridzoside, après addition d'une *petite quantité* d'H_2O_2, est beaucoup moins intense si l'expérience est faite à l'abri de l'air. Il était donc probable que l'oxygène de l'air participe à la réaction. L'étude micromanométrique a confirmé cette intervention de l'oxygène et montré que les solutions de phloridzoside tamponnées, de pH 7,3 à 9,1, absorbent de l'oxygène (*fig.* 1)



dès que de l'H_2O_2 *leur est ajoutée* (simultanément ces solutions se colorent en rouge). En absence d'H_2O_2, l'absorption d'oxygène par le phloridzoside reste pratiquement nulle. La vitesse initiale d'absorption de l'oxygène augmente avec la concentration de l'H_2O_2 introduite, tant que le rapport moléculaire de H_2O_2 au phloridzoside reste inférieur à l'unité.

D'autre part, lorsque l'oxydation par H_2O_2 est réalisée à l'abri de l'air entre pH 7,3 et 9,1 dans un tampon dont la teneur en Cu^{++} est suffisamment faible

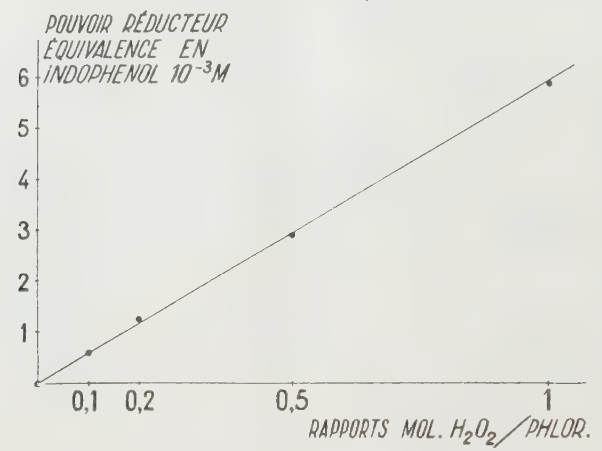
---

([1]) *Ann. Chim. et Phys.*, 69, 1838, p. 367-401.

([2]) G. Lehongre, J. Neumann et J. Lavollay, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 32, 1950, p. 1023-1030.

(2 μg pour 100 cm³), il se forme beaucoup moins de produit coloré mais il apparaît une substance réductrice qui peut être titrée au 2.6-dichlorophénol-indophénol. La vitesse initiale de formation, à l'abri de l'air, de la substance réductrice est proportionnelle à la concentration de l'H_2O_2 introduite, tant que le rapport moléculaire H_2O_2/phloridzoside reste inférieur ou au plus égal à 1 (*fig.* 2)

Fig. 2 — *Oxydation par H_2O_2 à l'abri de l'air en milieu tamponné à pH 9,1 (borax - acide borique) Phloridzoside = 7,4. 10^{-3}M; H_2O_2 en proportions variées Pouvoir réducteur, 60 mn. après introduction de H_2O_2*



Si les solutions réductrices sont exposées à l'air, elles perdent leur pouvoir réducteur et leur couleur rouge s'intensifie : l'augmentation de la densité optique en lumière verte est alors proportionnelle à la chute du pouvoir réducteur. Comme la même proportionnalité entre substance réductrice disparue et substance rouge formée se vérifie lorsque l'oxydation est réalisée par l'indophénol, il est évident que la substance réductrice est autoxydable et que la substance rouge est son produit d'oxydation.

L'oxydabilité du phloridzoside induite par H_2O_2 est donc la conséquence de sa transformation par oxydation en une substance réductrice autoxydable. L'oxydabilité du glucoside étant assurée par l'introduction d'une très petite proportion de H_2O_2, il est nécessaire de concevoir un mécanisme d'autoxydation de la substance réductrice qui permette l'entretien de la réaction. L'hypothèse la plus simple est que cette autoxydation donne naissance à une molécule de H_2O_2 en même temps qu'à une molécule de substance rouge. Le schéma suivant résume le mécanisme envisagé :

(1) Phloridzoside + H_2O_2 → oxyphloridzoside-1 (réducteur) + H_2O

(2) Oxyphloridzoside-1 + O_2 → oxyphloridzoside-2 (rouge) + H_2O_2

PATHOLOGIE DES INSECTES. — *Au sujet de l'action de la restriction alimentaire sur le développement des tumeurs héréditaires chez la Drosophile* (Drosophila melanogaster *Meig.*). Note de M. **Sabbas Ghelelovitch**, présentée par M. Émile Roubaud.

La sous-alimentation des larves diminue uniformément chez tous les individus la probabilité de la formation des tumeurs. Il existe des différences génotypiques quantitatives de sensibilité des larves à l'inanition. L'effet des conditions alimentaires subies par les larves dans leur jeune âge peut être annulé par une abondante nutrition ultérieure.

La diminution de la concentration en levure du milieu nutritif offert aux larves peut empêcher la formation des tumeurs héréditaires chez la Drosophile [1]. L'inhibition du développement de ces mêmes tumeurs peut également être obtenue par l'élévation de la température. Le traitement thermique, tout en supprimant complètement la formation des tumeurs chez certains individus, reste sans effet chez d'autres. Chez ces derniers ni le nombre, ni les dimensions des tumeurs développées ne subissent aucune modification [2].

Par contre, les tumeurs formées chez les individus élevés sur les milieux pauvres sont nettement plus petites que celles des témoins. Les résultats des expériences, résumés dans le tableau ci-après, mettent en évidence les particularités de l'influence alimentaire et permettent de tirer quelques conclusions concernant son action sur le développement des tumeurs étudiées.

Contrairement à ce que l'on observe dans le cas du traitement thermique, non seulement la fréquence des individus sans tumeurs est augmentée par les mauvaises conditions alimentaires, mais les fréquences de toutes les autres classes (avec une tumeur, avec deux tumeurs, etc.) sont également changées. La distribution statistique des tumeurs chez les individus issus des larves sous-alimentées se rapproche de la série de Poisson, tandis qu'elle s'en écarte d'une manière significative chez les témoins. J'ai déjà montré antérieurement que les particularités de la distribution des tumeurs, chez des mouches témoins, pouvaient être expliquées par l'existence d'une interaction inhibitrice entre les tumeurs apparues chez un même individu [3]. On peut donc admettre que la sous-alimentation agit en diminuant, de la même façon chez tous les individus, la probabilité de la formation des tumeurs.

Les résultats permettent également de confirmer le rôle joué par le génotype dans la sensibilité des tumeurs à l'inanition. Cependant les différences de

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1776.
(2) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1574.
(3) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2279.

Lot expérimental et dilution du milieu.	Répartition des mouches d'après le nombre de tumeurs présentées. 0.	1.	2.	3.	4.	5.	Nombre total d'individus.	Nombre moyen de tumeurs par mouche. Lot entier.	Ayant au moins une tumeur.	Comparaison avec la série de Poisson χ^2.	Degré de liberté.
cl tu. — Témoins sur milieu 1/1.....	13	34	41	10	1	–	99	1,51±0,08	1,74±0,08	19,41	3
Série de Poisson...............	**21,9**	**33,0**	**24,9**	**12,5**	**6,7**		**99**	**1,51**			
Les deux premiers jours sur milieu 1/3.	11	29	32	9	1	–	82	1,51±0,08	1,75±0,09	13,46	3
Série de Poisson...............	**18,1**	**27,3**	**20,6**	**10,4**	**5,6**		**82**	**1,51**			
A partir du 3ᵉ jour sur milieu 1/3....	36	37	15	2	–	–	90	0,81±0,07	1,35±0,08	1,09	1
Série de Poisson...............	**40,1**	**32,4**	**17,5**				**90**	**0,81**			
Tout le développement sur milieu 1/3.	76	38	16	2	–	–	132	0,58±0,05	1,36±0,07	1,12	1
Série de Poisson...............	**74,2**	**42,7**	**15,1**				**132**	**0,58**			
tu vg bw. — Témoins sur milieu 1/1.	–	43	87	102	38	14	284	2,62±0,06	2,62±0,06	65,61	4
Série de Poisson...............	**20,7**	**54,2**	**71,0**	**62,0**	**40,6**	**35,5**	**284**	**2,62**			
Tout le développement sur milieu 1/3.	–	5	16	8	4	–	33	2,33±0,15	2,33±0,15	10,53	2
Série de Poisson...............	**3,2**	**7,5**	**8,7**	**6,8**	**6,8**		**33**	**2,33**			
Tout le développement sur milieu 1/10.	30	20	9	1	–	–	60	0,68±0,10	1,37±0,14	0,17	1
Série de Poisson...............	**30,4**	**20,7**	**8,9**				**60**	**0,68**			
Hybrides F_1 de ♀ *cl tu* × ♂ *tu vg bw*;											
♂♂ témoins sur milieu 1/1.......	2	21	21	6	2	–	52	1,71±0,13	1,78±0,11	12,31	2
Série de Poisson...............	**9,4**	**16,5**	**13,8**	**7,8**	**4,5**		**52**	**1,71**			
♂♂ à partir du 3ᵉ jour sur milieu 1/8.	15	25	15	3	–	–	58	1,10±0,13	1,49±0,10	3,74	2
Série de Poisson...............	**19,3**	**21,7**	**11,7**	**5,8**			**58**	**1,10**			

sensibilité ne sont que de l'ordre quantitatif. Tandis que l'élevage de larves, à partir du troisième jour après l'éclosion, sur un milieu dilué au 1/3, suffit pour diminuer presque de moitié le nombre des tumeurs développées chez les mouches de la souche *cl tu*, l'évolution larvaire entière sur le même milieu n'a pas influencé significativement le nombre de tumeurs chez les mouches *tu vg bw*.

L'effet de l'inanition subie dans le jeune âge peut être annulé par une abondante nutrition ultérieure. A cet égard mes résultats sont en contradiction avec les conclusions de Friedman Harnly et Goldsmith ([4]); mais les souches sont différentes ([5]).

La séance est levée à 16 h.

R. C.

([4]) *Cancer Research*, 11, 1951, p. 904-911.

([5]) Les résultats de ces auteurs sont d'ailleurs susceptibles d'autres interprétations.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 15 février 1954.)

Note présentée le 8 février 1954, de M. *Klaus Krickeberg*, La nécessité de certaines hypothèses de Vitali fortes dans la théorie de la dérivation extrême de fonctions d'intervalle :

Page 764, 21e ligne, *au lieu de* $I \in I$, *lire* $I \in \mathfrak{J}$.
» 765, 5e ligne, *au lieu de* $x \in \mathfrak{J} \subseteq \mathfrak{J}$, *lire* $x \in J \subseteq I$.
» » 6e ligne, *au lieu de* sous-famille de K, *lire* sous-famille de $\mathfrak{K}$.
» » 11e ligne, *au lieu de* sous-famille de J, *lire* sous-famille de $\mathfrak{J}$.
» » 24e ligne, *au lieu de* $\sup\limits_{\nu(\mathfrak{J}) \leq \varepsilon} \psi(\mathfrak{T})$, *lire* $\sup\limits_{\nu(\mathfrak{T}) \leq \varepsilon} \psi(\mathfrak{T})$; *au lieu de* $\sup\limits_{\nu(\mathfrak{J}) \leq \varepsilon}{}' D(\psi, \mathfrak{T})$, *lire* $\sup\limits_{\nu(\mathfrak{T}) \leq \varepsilon}{}' D(\psi, \mathfrak{T})$.
» 766, 2e ligne, *au lieu de* (mod N^*), *lire* (mod $\mathfrak{N}^*$).

(*Comptes rendus du* 22 *mars* 1954.)

Notice nécrologique sur Pierre Jolibois, lue le 8 mars 1954 par M. *Paul Lebeau* :

Page 1274, 4e ligne, *au lieu de* phosphure, *lire* phosphore.
» 1275, 20e ligne, *au lieu de* monmet, *lire* moment.

